

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

IAN POMPERMAYER MACHADO

**Luminescência persistente no visível e
infravermelho em oxissulfetos de terras raras
preparados por síntese no estado sólido
assistida por micro-ondas**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
30/03/2016

IAN POMPERMAYER MACHADO

**Luminescência persistente no visível e
infravermelho em oxissulfetos de terras raras
preparados por síntese no estado sólido
assistida por micro-ondas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Machado, Ian Pompermayer
M1491 Luminescência persistente no visível e infravermelho em
oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido
assistida por micro-ondas / Ian Pompermayer Machado. -- São
Paulo, 2016.
148p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Brito, Hermi Felinto de

1. Espectroscopia : Terras raras 2. Estado sólido : Química
inorgânica 3. Luminescência I. T. II. Brito, Hermi Felinto de,
orientador.

546.4 CDD

*Aos meus pais Marco e Soli, que sempre estiveram
presentes, nos bons momentos e nos mais difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marco e Solinéia, e ao meu irmão Levi, as melhores pessoas que tive a sorte de conhecer nessa vida.

Ao professor Hermi Felinto de Brito, por ter me acolhido neste mestrado e pelos valiosos ensinamentos sobre química e sobre a vida, que me ajudaram muito nesta caminhada.

Ao professor Lucas Carvalho Veloso Rodrigues, por me introduzir no campo da luminescência persistente, pelos grandes ensinamentos, pelas madrugadas em claro no LNLS e pela amizade.

Aos professores Rogéria Rocha Gonçalves e Sidney José Lima Ribeiro, por aceitarem o convite em participar da banca de defesa e pelas valiosas contribuições no trabalho.

Aos professores Fábio Rodrigues, Marcia Carvalho de Abreu Fantini e Liane Marcia Rossi, pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos amigos Zé e Cássio, pelas cervejas que tomamos juntos e por me ajudarem muito nesta pesquisa. Sem vocês este mestrado não estaria pronto.

Ao amigo Ivan, pelos massivos ensinamentos sobre espectroscopia e por pegar no meu pé sempre que necessário.

Ao professor Jivaldo do Rosário Matos, pela indicação do mestrado, pelos deliciosos cupins e pela amizade.

Ao professor Danilo Mustafa, pelo apoio à pesquisa e pela amizade.

Ao professor Jorma Hölsä, pelas discussões científicas sobre luminescência persistente.

Aos amigos do Laboratório dos Elementos do Bloco *f*, Leonnam, Zé, Cássio, Helliomar, Ivan, Israel, Liana, Latif, Tiago, Luis, Pedro, Otávio, Miguel, Maria, por tornarem os dias de trabalho e os congressos muito mais divertidos.

Ao técnico César Guizzo, por todo suporte fornecido e pela amizade.

À minha namorada Aryane, pela perfeita companhia, pelos momentos de descontração e diversão durante todo o mestrado.

Aos meus amigos do Kung Fu na USP, Aline, Sérgio, Márcio, Paty, Marco, Gian, Lucas, Débora, Rafael, Letícia, Leo e muitos outros. Vocês adicionaram paz e tranquilidade durante minha caminhada.

Aos meus amigos da graduação em química da Universidade Federal do Espírito Santo, Leonnam, Fernando, Zeca, Bruno, Dedél, Rohne e mais uma dezena, por todas as alegrias e por todo apoio.

Aos qualhairs atuais e antigos da ilustríssima república 83b, Maneco, Batata, Melete, Pejô Hans, Cariri e Pipoca Man. Saindo da defesa vamos tomar algumas.

Aos meus amigos de infância, Dayan, Fábio, Kevin, Henrique, Matheus, Cayo e demais, por tornarem essa jornada mais divertida nas vezes que volto de São Paulo.

À professora Maria Claudia França da Cunha Felinto, pela contribuição para a pesquisa e pela ajuda na interpretação dos complicados espectros de európio, além das boas risadas.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (CQMA–IPEN), pelas análises de difração de raios X.

À Central Analítica do IQ–USP, pelas análises de espectroscopia de absorção no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e à equipe das linhas TGM e SXS, em especial Verônica, Douglas e Flávio, pelas análises de espectroscopia na região do UV–UV vácuo e de absorção de raios X.

Ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (IQ–UNICAMP), ao professor Dr. Fernando Aparecido Sígoli e à Milene Martins e ao pelas medidas de tempo de vida de emissão.

Ao Laboratório de Cristais iônicos, filmes finos e datação (LACIFID–USP), ao professor Dr. Shigueo Watanabe e à Dra. Roseli Gennari pelas medidas de termoluminescência.

Ao Laboratório de Processos Foto-induzidos e Interface (IQ–USP), ao professor Dr. Maurício S. Baptista e ao pesquisador Divinomar Severino pelas micrografias de fluorescência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À USP, pela oportunidade e pelas experiências vividas.

“Maybe God is a melody we all serenade”

Kamelot – III Ways to Epica

Baseado em “Fausto”, de Goethe

RESUMO

Machado, I.P. **Luminescência persistente no visível e infravermelho em oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido assistida por micro-ondas.** 2016. 148p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A maioria dos materiais que apresentam o fenômeno da luminescência persistente possuem o íon Eu^{2+} como ativador, exibindo emissões sintonizáveis entre o azul e o verde. Entretanto, materiais com luminescência persistente na região do vermelho e infravermelho próximo (*Near Infrared – NIR*) são ainda pouco reportados na literatura. Portanto, foram preparados neste trabalho os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y; Ln^{3+} : Eu e Yb) pelo método de síntese no estado sólido assistido por micro-ondas. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), Espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda com radiação síncrotron (XANES), Termoluminescência (TL) e Espectroscopia de excitação na região do UV–UV vácuo com radiação síncrotron. Quando excitados na banda de absorção da matriz (*band gap*) ou por exemplo, nas bandas de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ e $\text{S}^{2-}(3p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$, os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ apresentam um grande número de bandas de emissão finas atribuídas às transições $^5\text{D}_{2,1,0} \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} . Os dados espectroscópicos sugerem um alto grau de covalência e uma baixa energia de fônons para as matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. Além do mais, os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ apresentam bandas de emissão finas na faixa 900–1050 nm (*NIR*) atribuídas à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} . Os mecanismos de luminescência persistente foram propostos para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y; Ln^{3+} : Eu, Yb) e podem ser via armadilhamento de buracos ou via armadilhamento de elétrons. O mecanismo via armadilhamento de buracos é

relativo à excitação dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} e explica a existência do fenômeno da luminescência persistente nos materiais sem co-dopantes ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$). De outra forma, o mecanismo via armadilhamento de elétrons ocorre nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ para a emissão oriunda do íon Ti^{3+} . Nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ observa-se o processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, o que leva a uma luminescência persistente mais eficiente do íon Eu^{3+} . Por outro lado, devido à grande diferença de energia entre os íons Ti^{3+} e Yb^{3+} , o processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ não acontece para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$. Portanto, a luminescência persistente ocorre via mecanismo de armadilhamento de buracos simultaneamente ao de armadilhamento de elétrons, obtendo uma luminescência persistente com contribuição no visível oriunda do íon Ti^{3+} e no *NIR* do íon Yb^{3+} . Os materiais apresentam um grande potencial em aplicações e inovação tecnológica na área de fotônica como sondas biológicas luminescentes e sensibilizadores de células solares.

Palavras-chave: Materiais luminescentes, Síntese em micro-ondas, Oxissulfetos, Európio, Itérbio, Luminescência persistente no infravermelho.

ABSTRACT

Machado, I.P. **Luminescência persistente no visível e infravermelho em oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido assistida por micro-ondas.** 2016. 148p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Most of persistent luminescent materials have the Eu^{2+} ion as an activator, displaying tunable emission color from blue to green region. However, there is a few examples of red and near infrared (*NIR*) persistent luminescent materials reported in literature. In this work, the $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ and $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd and Y; Ln^{3+} : Eu and Yb) luminescent materials were prepared by microwave-assisted solid state synthesis. The materials were characterized with X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Infrared absorption spectroscopy, synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy near edge (XANES), Thermoluminescence (TL) and synchrotron radiation UV-VUV spectroscopy. When excited at the host absorption band (*band gap*) or at the ligand-to-metal-charge-transfer bands (LMCT), $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ and $\text{S}^{2-}(3p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$, the materials $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ display a large number of narrow emission bands assigned to $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_{2,1,0} \rightarrow \ ^7\text{F}_j$ transitions. Spectroscopic data indicate a high degree of covalency and low phonon energy of $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ hosts. The $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ and $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ materials show emission bands in the range from 900 to 1050 nm (*NIR*) assigned to the $\ ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \ ^2\text{F}_{7/2}$ transitions of Yb^{3+} ion. The persistent luminescence mechanisms were proposed for $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ and $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd and Y; Ln^{3+} : Eu and Yb) materials, there are two possible ways, hole-trapping or electron-trapping mechanisms. The hole-trapping mechanism is related to the excitation of Eu^{3+} and Yb^{3+} ions and explains the persistent luminescence phenomenon in non-co-doped materials ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$). The electron-trapping mechanism governs the persistent luminescence of Ti^{3+} ion in

$\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ and $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ materials. The $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer was observed in $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ materials and leads to an improvement of Eu^{3+} persistent luminescence. On the other hand, due to the large energy levels gap between Ti^{3+} and Yb^{3+} ions, there is no $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ materials. Therefore, the persistent luminescence in these materials occurs with hole-trapping and electron-trapping mechanisms simultaneously, obtaining a visible–*NIR* persistent luminescence composed by Ti^{3+} and Yb^{3+} emissions, respectively. The materials exhibit great potential in biological and technological innovation in photonic areas such as luminescent probes and solar cell sensitizers.

Keywords: Luminescent materials, Microwave synthesis, Oxysulfides, Europium, Ytterbium, Infrared persistent luminescence.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

'	Carga relativa negativa
×	Carga relativa neutra
•	Carga relativa positiva
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CIE	Comissão Internacional de l'Eclairage
DRX	Difração de raios X
e ⁻	elétron
eV	elétron-Volt (1 eV = 8065 cm ⁻¹)
E _g	Energia do <i>band gap</i>
EI	Energia de Ionização
h ⁺	Buraco
IV	Espectroscopia de absorção no infravermelho
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Número de Coordenação
<i>NIR</i>	<i>Near Infrared</i> (infravermelho próximo)
τ	Tempo de vida da luminescência
TL	Termoluminescência
UV	Ultravioleta
XANES	Estrutura de alta resolução da borda de absorção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Terras raras	18
1.1.1 Propriedades espectroscópicas dos íons terras raras	21
1.1.2 O íon európio trivalente	24
1.1.3 O íon itérbio trivalente	29
1.1.4 Materiais luminescentes contendo íons terras raras	30
1.2 Fenômeno da luminescência persistente	32
1.2.1 Histórico	33
1.2.2 Mecanismos da luminescência persistente	34
1.2.3 Luminescência persistente no infravermelho	39
1.3 Síntese no estado sólido assistida por micro-ondas	41
Referências	44
2. OBJETIVOS	51
3. PARTE EXPERIMENTAL	53
3.1 Preparação dos materiais	54
3.2 Medidas instrumentais	59
3.2.1 Difratomia de raios X – método do pó (DRX)	59
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
3.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)	60
3.2.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)	60
3.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV–Visível	62
3.2.6 Micrografias de fluorescência na região Vis–NIR	64
3.2.7 Termoluminescência (TL)	64
3.2.8 Espectroscopia com radiação síncrotron na região do UV–UV vácuo	66
Referências	67
4. CARACTERIZAÇÃO	68
4.1 Difratomia de Raios X – método do pó (DRX)	68
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)	75
4.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)	76
Referências	80

5. ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA	82
5.1 Materiais dopados com o íon Eu^{3+}	85
5.1.1 Espectros de excitação	85
5.1.2 Espectros de emissão	87
5.1.3 Fotoluminescência de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ em função da concentração do dopante Eu^{3+}	93
5.1.4 Parâmetros de intensidades experimentais ($\Omega\lambda$)	95
5.1.5 Diagrama de cromaticidade CIE	98
5.2 Materiais dopados com o íon Yb^{3+}	100
5.2.1 Espectros de excitação	100
5.2.2 Espectros de emissão	101
5.2.3 Fotoluminescência de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ em função da concentração do dopante Yb^{3+}	103
5.2.4 Micrografias de fluorescência na região visível–NIR	104
Referências	107
6. FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE	109
6.1 Luminescência persistente dos materiais dopados com Eu^{3+}	111
6.1.1 Curvas de decaimento da luminescência persistente	111
6.1.2 Espectros de emissão da luminescência persistente	112
6.1.3 Termoluminescência	115
6.1.4 Espectroscopia de excitação na região UV–UV vácuo	119
6.1.5 Posição dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} e Ti^{3+}	120
6.1.6 Mecanismo de luminescência persistente	124
6.2 Luminescência persistente dos materiais dopados com Yb^{3+}	132
6.2.1 Curvas de decaimento da luminescência persistente	132
6.2.2 Espectros de emissão da luminescência persistente	133
6.2.3 Mecanismo de luminescência persistente	135
Referências	142
7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	144
8. ANEXO: Súmula curricular	148

Capítulo 1

Introdução

1.1 Terras Raras

1.2 Fenômeno da luminescência persistente

1.3 Síntese no estado sólido assistida por micro-ondas

1. INTRODUÇÃO

A partir da descoberta dos primeiros elementos terras raras no final do século XIX, muito foi estudado sobre as vastas propriedades desses elementos. Desde então, as terras raras vêm sendo aplicadas em diversas áreas, como catalisadores automotivos, craqueamento de petróleo e materiais magnéticos. Em relação às suas propriedades luminescentes, as terras raras apresentam grande versatilidade por apresentar tanto transições finas de caráter atômico quanto bandas largas sintonizáveis pelo ambiente químico. Materiais luminescentes baseados em terras raras são aplicados em amplificadores para comunicação óptica, tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, lasers, diodos emissores de luz (LEDs e OLEDs) *etc.*

Nas últimas duas décadas, os íons terras raras também vêm sendo largamente aplicados na área de luminescência persistente, devido às suas propriedades espectroscópicas intrínsecas. No fenômeno da luminescência persistente, o material continua emitindo luz por um longo período de tempo, depois de cessada a excitação sobre ele. Esses materiais podem ser aplicados em sinalização de emergência, tintas luminescentes, sensores de temperatura e pressão, detectores de radiação *etc.*

Apesar do grande avanço em aplicações, o mecanismo desse fenômeno ainda não foi inteiramente esclarecido. Os compostos mais investigados são os ativados pelo íon Eu^{2+} e, com isso, grande parte dos mecanismos propostos são voltados para esses materiais. Sabe-se que o armazenamento da energia luminosa ocorre nos defeitos dos materiais, todavia, os mecanismos sugeridos para os demais materiais com luminescência persistente ainda são escassos e qualitativos. Além do mais, a maioria dos compostos reportados exibem luminescência persistente na região do visível. Materiais com luminescência persistente na região do infravermelho próximo (*Near Infrared - NIR*) são pouco explorados e apresentam propriedades excelentes para aplicações como marcadores biológicos e sensibilizadores em células solares.

Outra limitação consiste na preparação destes materiais fotônicos, que muitas vezes se dá pelo método cerâmico, empregando altas temperaturas ($>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) por longos períodos ($>24\text{ h}$). Esse método é trabalhoso e dispendioso, pois demanda um grande gasto de energia elétrica. Uma alternativa consiste na metodologia de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas, que emprega o aquecimento dielétrico gerado pela radiação micro-ondas para aquecer os materiais. Esta metodologia permite a obtenção de materiais no estado sólido em curtos tempos de síntese (~ 30 minutos), reduzindo significativamente o custo de sua produção.

Tendo em vista esses obstáculos, este trabalho de dissertação visa a inovação a partir do desenvolvimento de materiais com luminescência persistente na região do *NIR*, bem como pelo método de preparação destes materiais. Os compostos $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) foram preparados pela metodologia de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas e exibem luminescência persistente nas regiões do vermelho e *NIR*, respectivamente. Vale destacar que os mecanismos para luminescência persistente destes materiais, ainda não reportados na literatura, foram propostos baseados nos dados obtidos a partir das medidas espectroscópicas realizadas e nas informações existentes na literatura. Esta nova proposta de mecanismo, aliada ao estudo espectroscópico desenvolvido sobre os materiais abordados neste trabalho, amplia a janela de possibilidades na área de luminescência persistente.

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 equívoca, já que o elemento Ce, o mais abundante das terras raras, é tão abundante quanto o Cu, e o elemento Tm, o menos abundante das terras raras, é mais abundante que a Ag. Este termo se refere a

dificuldade de separar quimicamente os elementos TR a partir de seus minerais, visto que suas propriedades químicas são muito semelhantes [1–3].

O termo da palavra “terras” advém dos “óxidos” ou minérios desses elementos. 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 no mundo, respectivamente [2]. A Tabela 1.1 apresenta os elementos terras raras, suas configurações eletrônicas e de seus íons TR^{3+} , o termo espectroscópico relativo aos estados fundamentais dos íons TR^{3+} , os raios iônicos das espécies TR^{3+} (NC: Número de Coordenação) e a abundância destes elementos na crosta terrestre.

Tabela 1.1 Configuração eletrônica (TR^0 e TR^{3+}), termos espectroscópicos do estado fundamental e raios iônicos (TR^{3+}), e abundância na crosta terrestre [4–6].

TR	Configuração eletrônica TR^0	Configuração eletrônica TR^{3+}	Termo espec. estado fund.	Raio TR^{3+} (Å) (NC = 6)	Abundância (ppm)
^{21}Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]3d^0$	$^1\text{S}_0$	0,885	18
^{39}Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]4d^0$	$^1\text{S}_0$	0,90	31
^{57}La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^0$	$^1\text{S}_0$	1,032	35
^{58}Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2\text{F}_{5/2}$	1,01	66
^{59}Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	$^3\text{H}_4$	0,99	9,1
^{60}Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4\text{I}_{9/2}$	0,983	40
^{61}Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	$^5\text{I}_4$	0,97	0,0
^{62}Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6\text{H}_{5/2}$	0,958	7
^{63}Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$^7\text{F}_0$	0,947	2,1
^{64}Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8\text{S}_{7/2}$	0,938	6,1
^{65}Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	$^7\text{F}_6$	0,923	1,2
^{66}Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6\text{H}_{15/2}$	0,912	4,5
^{67}Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	$^5\text{I}_8$	0,901	1,3
^{68}Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4\text{I}_{15/2}$	0,890	3,5
^{69}Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	$^3\text{H}_6$	0,880	0,5
^{70}Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2\text{F}_{7/2}$	0,868	3,1
^{71}Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$^1\text{S}_0$	0,861	0,8

É observado que o raio dos elementos lantanídeos diminui com o aumento do número atômico. Essa diminuição, entretanto, é mais pronunciada na série lantanídica do que nos

períodos Na–Ar e K–Kr [4]. Os raios dos íons Ln^{3+} decrescem regularmente do La^{3+} ao Lu^{3+} que é denominada como *contração lantanídica*, esta retração ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva evidenciada pela blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f [19]. As TR são consideradas ácidos duros de Pearson [7], quanto maior o número atômico, maior o caráter duro dos íons TR^{3+} .

A configuração eletrônica dos elementos La–Lu é do tipo $[\text{Xe}]4f^N5d^16s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{N+1}6s^2$, de modo que seus elétrons de valência se encontram nas subcamadas 5d e 6s (Tabela 1.1). Dentre os íons TR^{n+} , o estado trivalente ($[\text{Xe}]4f^N$) é o mais estável, contudo, alguns TR podem apresentar estados divalente e tetravalente estáveis, principalmente quando a subcamada 4f encontra-se vazia ($4f^0$), semipreenchida ($4f^7$) ou preenchida ($4f^{14}$).

O estudo das energias de ionização desses elementos pode explicar a estabilidade dos íons $\text{TR}^{2+/3+/IV}$ (Figura 1.1) [4]. Observa-se que as duas primeiras energias de ionização (EI) apresentam pouca variação na série dos lantanídeos, ao contrário da terceira e da quarta EIs, que mostram um perfil não linear na série.

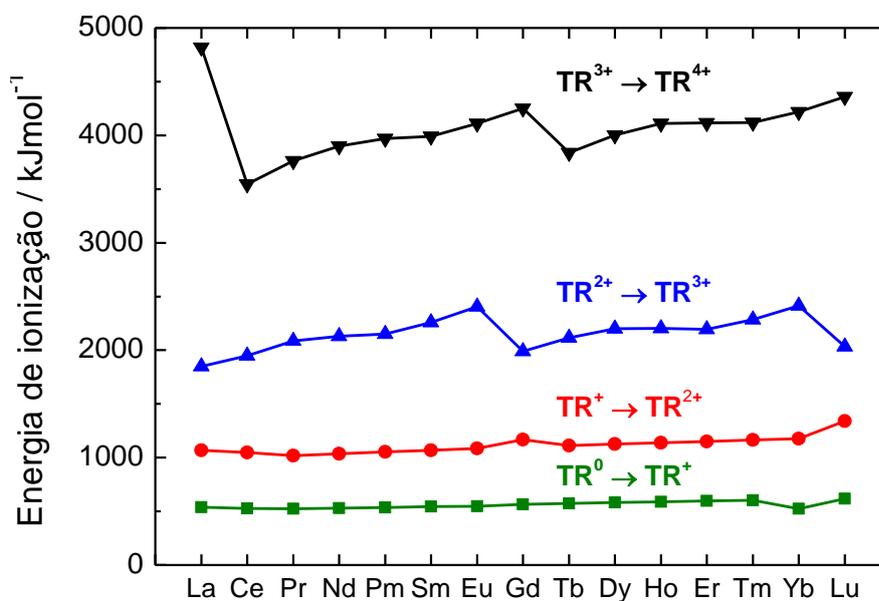


Figura 1.1 Primeira, segunda, terceira e quarta Energia de Ionização dos TR [4].

Os menores valores de energias de ionização (EI) do processo $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ são referentes aos elementos La, Gd e Lu (Figura 1.1), evidenciando que o estado trivalente é mais estável para estes elementos, devido às configurações de camada vazia ($La^{3+}, 4f^0$), semipreenchida ($Gd^{3+}, 4f^7$) e preenchida ($Lu^{3+}, 4f^{14}$). Os elementos Eu e Yb são os que apresentam a maior terceira EI, comprovando a estabilidade dos íons $Eu^{2+} (4f^7)$ e $Yb^{2+} (4f^{14})$. Ademais, a quarta EI também indica a estabilidade dos íons La^{3+}, Gd^{3+} e Lu^{3+} , pois apresentam as maiores energias para o processo $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$ (Figura 1.1). Os menores valores de EI observados para este processo correspondem aos íons Ce^{IV}, Pr^{IV} e Tb^{IV} , consideravelmente estáveis devido às características de suas configurações eletrônicas [8].

As terras raras são bastante aplicadas em diversos campos da ciência e tecnologia, tais como ímãs superpotentes [9,10], ligas metálicas [11], supercondutores de alta temperatura [12,13], motores elétricos [14] etc. Quanto às suas propriedades espectroscópicas, materiais contendo TR^{N+} são referência em várias áreas da luminescência, podendo ser aplicados como: marcadores luminescentes contra falsificação [15], LEDs [16–18], conversão ascendente e descendente de energia (*upconversion* e *downconversion*) [20,21], sensores de temperatura [22], biomarcadores [23,24], sensibilizadores em células solares [21,25] e luminescência persistente.

1.1.1 Propriedades espectroscópicas dos íons terras raras

Os íons TR^{2+} e TR^{3+} apresentam propriedades espectroscópicas muito distintas. 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 (Figura 1.2). Como consequência, os espectros de absorção e emissão de compostos contendo íons TR^{3+} apresentam transições intraconfiguracionais $4f$ bastante finas, que facilitam a interpretação da estrutura dos seus níveis

de energia. Já os íons 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 [4,26,27].

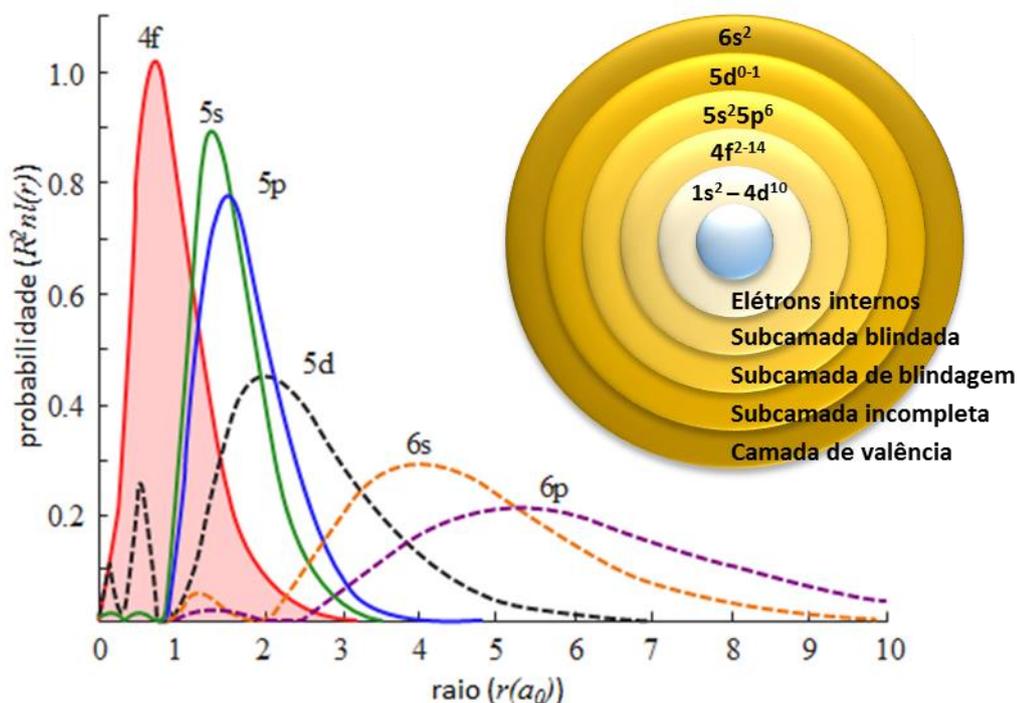


Figura 1.2 Parte radial das funções de onda hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p para um íon TR^{3+} . O esquema à direita representa as subcamadas presentes nos elementos TR, mostrando as subcamadas 4f blindadas do ambiente químico pelo pelas subcamadas 5s e 5p [2].

A pequena influência do campo ligante sobre a subcamada $4f^N$, devido a blindagem pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, leva ao comportamento atômico das transições f-f oriundas dos subníveis $^{2S+1}L_J(MJ)$ (Figura 1.3). O desdobramento dos subníveis é da ordem de 10^2 cm^{-1} , pequeno quando comparado com ~ 15000 , 20000 e 25000 cm^{-1} das configurações 3d, 4d e 5d, respectivamente [5], gerando bandas de absorção de emissão muito finas. A interpretação dos espectros de absorção e emissão revela diversas características sobre a microssimetria em torno do íon TR^{3+} , sendo de grande utilidade no estudo da simetria de complexos e materiais inorgânicos. Desse modo, os íons TR^{3+} são considerados como eficientes sondas espectroscópicas.

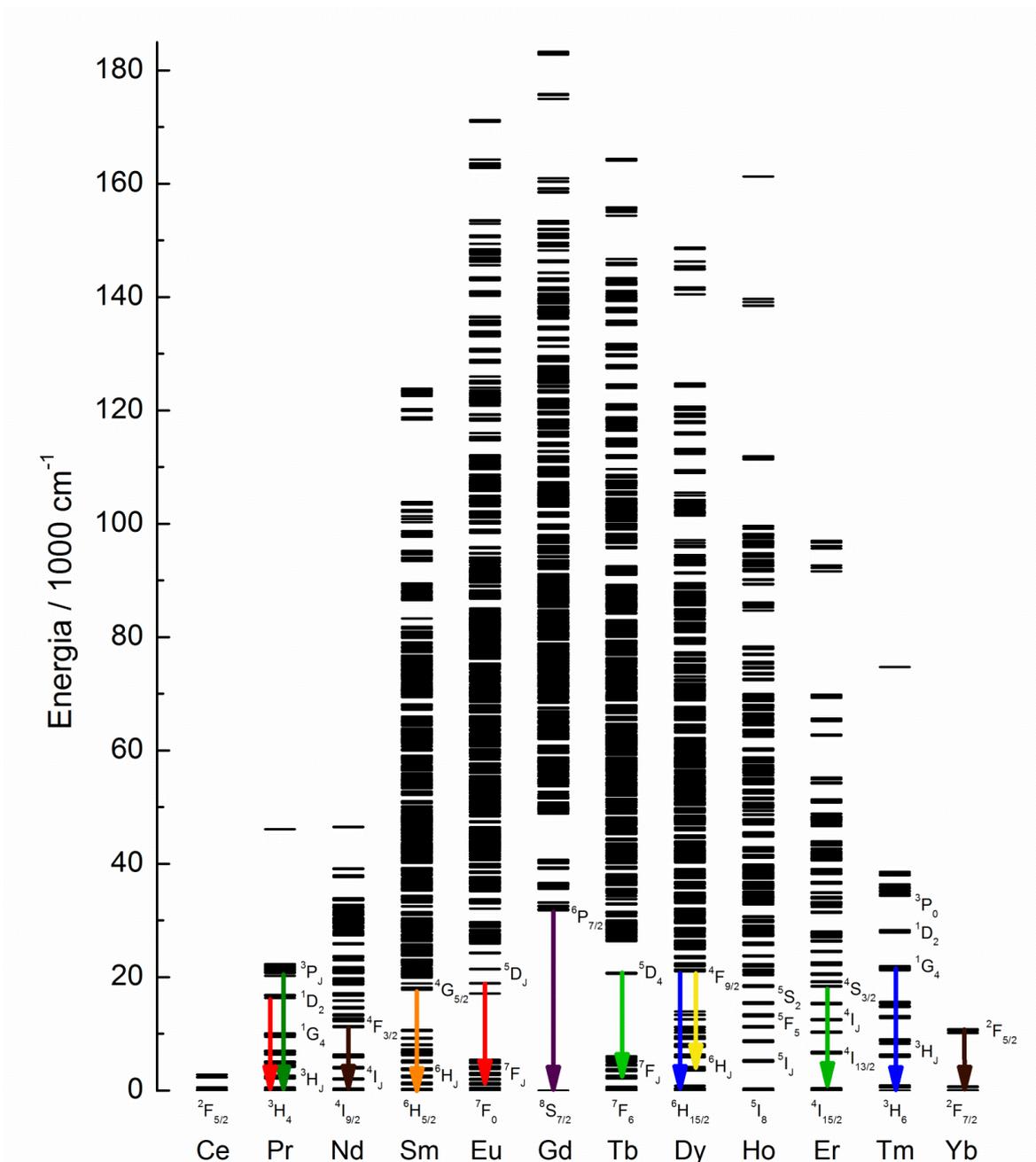


Figura 1.3 Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr [8,28].

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). Contudo, 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 [29].

1.1.2 O íon európio trivalente

Conforme já mencionado, o conhecimento da estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} possibilita seu uso como sondas espectroscópicas locais. Dentre todos os íons TR^{3+} , nenhum apresenta propriedades de sonda tão poderosas quanto o íon Eu^{3+} . De acordo com a estrutura dos níveis de energia do íon Eu^{3+} (Figura 1.4), o principal nível emissor, 5D_0 , é não degenerado. Assim, os desdobramentos observados nas bandas de emissão provenientes deste nível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-6}$) são oriundos apenas do estado 7F_J [1,27,29]. Essa característica facilita a interpretação dos dados espectrais oriundos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

Cada uma das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ apresenta comportamento singular devido às regras de seleção e aos mecanismos de dipolo. Portanto, cada transição está relacionada a diferentes propriedades sobre o sítio de simetria no qual os íons Eu^{3+} estão inseridos (Tabela 1.2). Por exemplo, a transição para o estado fundamental, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, não sofre nenhum tipo de desdobramento ($J = 0 \rightarrow J' = 0$). Essa transição é de extrema importância, pois apresenta apenas uma banda quando os íons Eu^{3+} ocupam o mesmo sítio de simetria. A presença mais de uma banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica a existência de mais de um sítio de simetria no material. Essa transição apresenta baixa intensidade em geral, sendo observada apenas em sítios de baixa simetria (C_s , C_n , C_{nv}) [27].

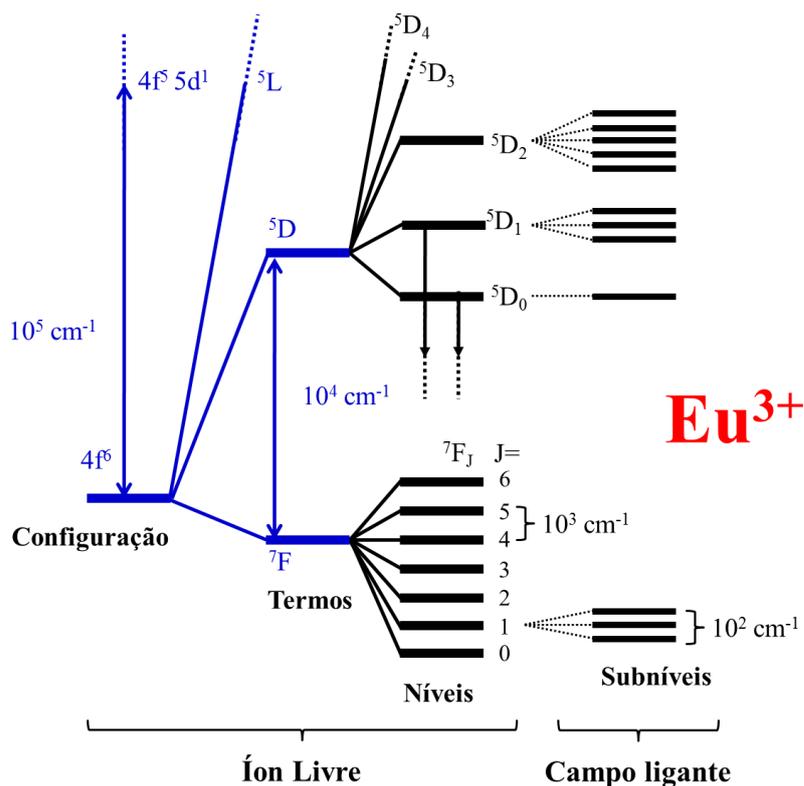


Figura 1.4 Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Eu^{3+} , mostrando os desdobramentos dos níveis gerados pelo campo ligante.

Tabela 1.2 Visão geral sobre as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} [1,27].

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$	Faixa (nm)	Caráter dipolo*	Intensidade**	Características
${}^7\text{F}_0$	570–585	DE	vw–s	Não degenerada, observada somente em C_n , C_s e C_{nv}
${}^7\text{F}_1$	585–600	DM	s	Intensidade insensível ao ambiente químico
${}^7\text{F}_2$	610–630	DE	s–vs	Comportamento hipersensível ao ambiente químico
${}^7\text{F}_3$	640–660	DE	vw–w	Proibida pelas regras de seleção
${}^7\text{F}_4$	680–710	DE	m–s	Comportamento sensível ao ambiente
${}^7\text{F}_5$	740–770	DE	vw	Proibida, raramente observada
${}^7\text{F}_6$	810–840	DE	vw–w	Raramente medida ou observada

* DE: dipolo elétrico, DM: dipolo magnético.

** vw: muito fraca, w: fraca; m: média; s: forte; vs: muito forte).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é proibida por dipolo elétrico, porém é permitida por dipolo magnético, logo, sua intensidade é formalmente insensível ao ambiente químico [5,27]. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é considerada hipersensível, devido à sua alta sensibilidade ao campo ligante. Normalmente, sua intensidade pode variar em até 200 vezes e seu baricentro encontra-se em torno de 615 nm, dependendo do ambiente químico ocupado pelo íon Eu^{3+} . A cor vermelha característica de materiais dopados com Eu^{3+} advém a alta intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [27].

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ é usualmente observada nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} , corroborando com as informações importantes sobre o ambiente químico que o íon metálico se encontra [27,29]. Contudo, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,5,6}$ apresentam intensidade muito baixa e são raramente observadas. A Figura 1.5 correlaciona o número das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ observadas nos sítios de simetria do íon Eu^{3+} [30].

Também é possível observar bandas de emissão do íon európio oriundas dos níveis excitados mais energéticos 5D_1 , 5D_2 e inclusive do 5D_3 . De maneira geral em materiais cristalinos, a energia transferida para estes níveis decai não radiativamente para o nível emissor 5D_0 , devido às contribuições vibrônicas da rede. Assim, as bandas de emissão provenientes dos níveis ${}^5D_{1,2}$ podem ser visualizadas à baixa temperatura, isto é, reduzindo-se as contribuições vibrônicas. À temperatura ambiente, as transições ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_J$ são observadas apenas em materiais que apresentam baixa energia de fônons, por exemplo, em vidros de fluoreto $(\text{Li},\text{Na})\text{YF}_4:\text{Eu}^{3+}$ e oxissulfetos de terras raras $(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+})$ [31–34].

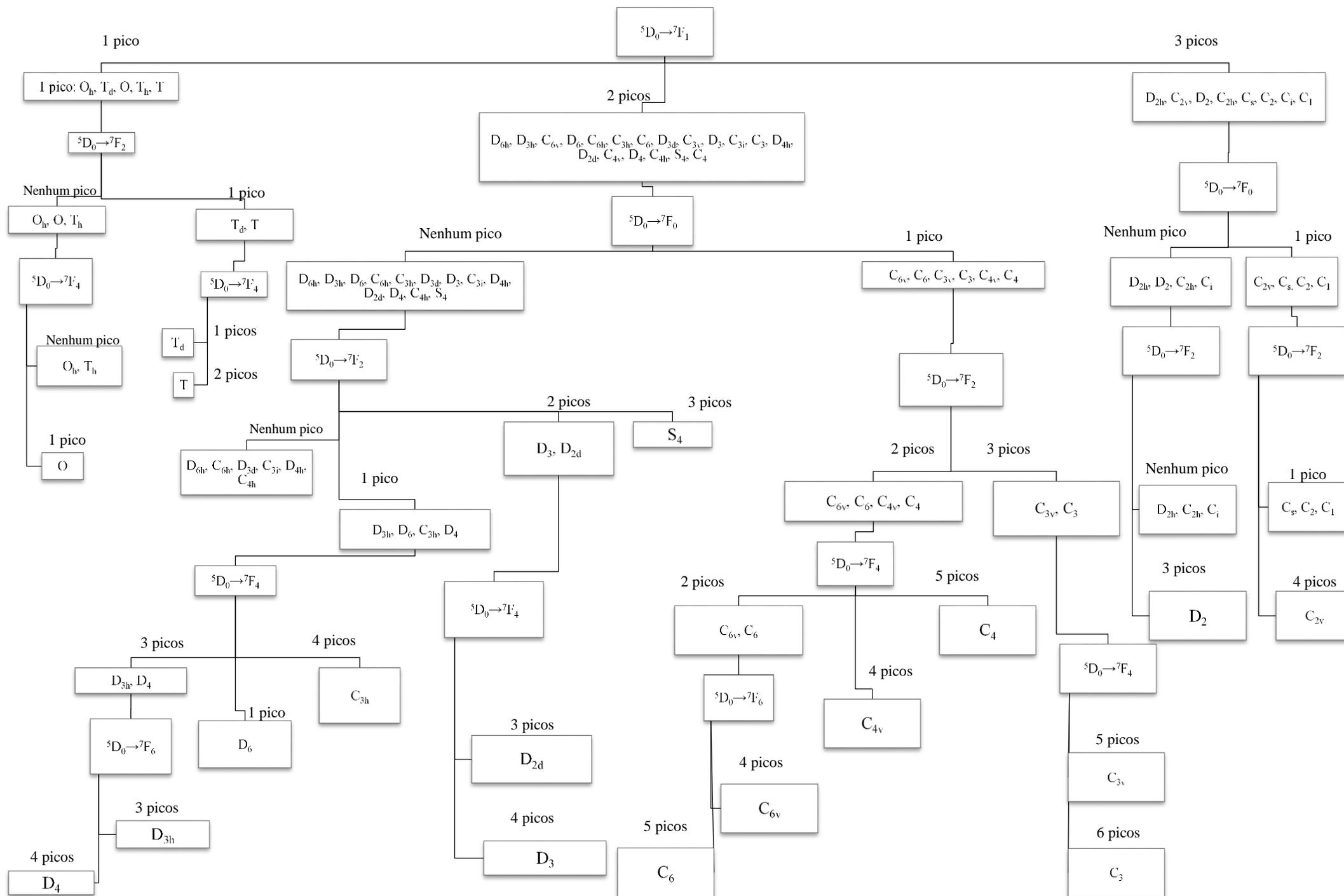


Figura 1.5 Uso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ do íon Eu^{3+} como prova do sítio de simetria em cristais. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 7F_5 são proibidas sob as regras de seleção de Judd e são usualmente muito fracas, portanto, não estão incluídas. O esquema refere-se às transições permitidas por dipolo elétrico, exceto o caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético.

A partir dados espectrais de emissão para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ de materiais dopados com Eu^{3+} é possível estimar os coeficientes de emissão espontânea (A_{0J}), os parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4) e a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η). Os coeficientes de emissão espontânea para cada emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (A_{0J}) definem a taxa radiativa (A_{rad}) para o nível 5D_0 de acordo com a [equação 1.1](#):

$$A_{\text{rad}} = \sum_J A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{04} \quad (1.1)$$

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético cuja intensidade é insensível às variações do ambiente químico e, portanto, é utilizada como uma referência interna para os sistemas dopados com o íon Eu^{3+} . O coeficiente A_{01} é dado pela [equação 1.2](#), onde “n” é o índice de refração do material e “ ν_{01} ” é o valor experimental do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [5]. O valor de A_{01} é em torno de 50 s^{-1} , o que em geral está de acordo com o valor $n = 1,5$ para os compostos luminescentes.

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \nu_{01}^3 \quad (1.2)$$

Com isso, os valores dos coeficientes A_{00} , A_{02} e A_{04} são calculados a partir da normalização do baricentro e da área integrada destas transições (ν_{0J} e S_{0J} , respectivamente) em relação ao baricentro e à área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ν_{01} e S_{01}) ([equação 1.3](#)). Este procedimento evita dificuldades experimentais relacionadas à medida das intensidades absolutas de emissão:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad (1.3)$$

Determinados os valores A_{0J} , calcula-se os parâmetros de intensidades experimentais (Ω_λ). Na [equação 1.4](#), “e” representa a carga do elétron, “ ω_{0J} ” a frequência angular da transição, “ \hbar ” a constante de Planck reduzida e “n” o índice de refração do material. O termo entre colchetes

consiste na “correção do campo de Lorentz”, e o termo $\langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$ é chamado de “quadrado do elemento de matriz reduzida”, que compreende os dois estados da transição, mediados por um operador. Este termo vale 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e $J = 4$, respectivamente [5,35]. Sendo todos estes termos conhecidos, calcula-se os valores dos parâmetros de intensidade Ω_λ para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (Ω_2 e Ω_4 , respectivamente).

$$A_{0J} = \frac{4e^2\omega_{0J}^3}{3\hbar c^3(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda} \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2 \Omega_{\lambda} \quad (1.4)$$

Por fim, em posse dos valores de A_{0J} , é possível calcular as eficiências quânticas de emissão do nível 5D_0 (η) a partir da taxa radiativa A_{rad} . O valor de A_{rad} é dado pela equação 1.1, pois a taxa radiativa total (A_{tot}) é dada pela soma das taxas radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) (equação 1.5). Para isso, é necessário realizar as medidas de tempo de vida de emissão do nível 5D_0 (τ) dos materiais, uma vez que a taxa radiativa total é dada pelo inverso do tempo de vida de emissão (equação 1.6). A eficiência quântica de emissão é dada pela equação 1.7:

$$A_{\text{tot}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (1.5)$$

$$A_{\text{tot}} = \tau^{-1} \quad (1.6)$$

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{tot}}} \cdot 100\% \quad (1.7)$$

1.1.3 O íon itérbio trivalente

O íon Yb^{3+} possui configuração eletrônica $4f^{13}$, portanto, diferentemente do Eu^{3+} , apresenta apenas dois níveis de energia, o estado fundamental ${}^2F_{7/2}$ e o estado excitado ${}^2F_{5/2}$ (Figura 1.3). A diferença de energia entre esses dois níveis é de aproximadamente 10200 cm^{-1} (baricentro da banda em torno de 980 nm), atribuída a transição ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ localizada na região do infravermelho próximo (*Near Infrared - NIR*). Devido à essa propriedade espectroscópica,

materiais luminescentes contendo o íon Yb^{3+} são alvos de aplicações como luminescência no infravermelho [36,37], termômetros óticos [38], fibras óticas [39] e, principalmente, conversão ascendente de energia (*upconversion*) [40,41].

Os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} apresentam determinadas semelhanças, por exemplo, a energia de ionização $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$. Na seção 1.1.4, serão abordadas algumas características dos materiais luminescentes contendo íons TR, em especial, a energia desses íons dentro do *band gap* das matrizes inorgânicas. Esta abordagem revela as demais semelhanças entre os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} e contribui no estudo das propriedades dos materiais que apresentam luminescência persistente.

1.1.4 Materiais luminescentes contendo íons terras raras

De uma maneira geral, os materiais luminescentes consistem em uma matriz inorgânica dopada com íons ativadores. A matriz absorve a energia de excitação e a transfere para o íon ativador, responsável pela emissão de luz (Figura 1.6a). Também pode estar presente um íon sensibilizador para absorver e transferir a energia para o ativador (Figura 1.6b). Os íons TR apresentam baixos coeficientes de absorvidade, portanto, o uso de ligantes ou matrizes inorgânicas que absorvam e transfiram a energia de maneira eficiente geram uma luminescência de alta intensidade para as transições $4f-4f$ dos íons TR^{3+} [5,42].

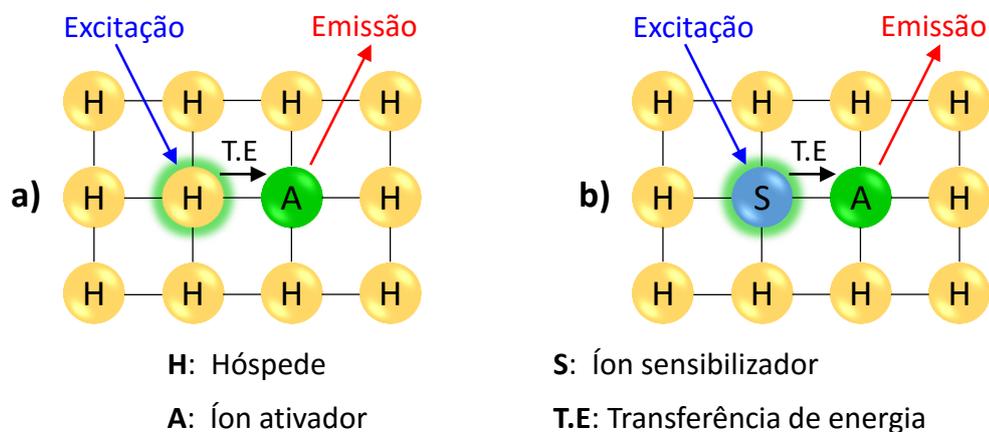


Figura 1.6 – a) Processo da luminescência de um ativador “A” dopado em uma matriz “H”; b) Transferência de energia de um sensibilizador “S” para um ativador “A” [43].

No caso de os dopantes possuírem valências diferentes do cátion da matriz, o processo de dopagem pode gerar defeitos nos materiais luminescentes [44], como vacâncias e/ou íons intersticiais devido à compensação de carga. A formação e a estrutura desses defeitos na rede cristalina são cruciais para o desenvolvimento dos mecanismos de luminescência persistente e, portanto, serão abordados na seção 1.2.2.

É importante ressaltar que em diferentes matrizes, os níveis fundamentais $4f^N$ dos íons $TR^{2+/3+}$ não possuem a mesma energia relativa a banda de valência (BV) e de condução (BC), como ilustra a Figura 1.3. A posição dos níveis $^{2S+1}L_J$ dos íons TRs dentro do *band gap* de uma matriz varia do La ao Lu [26], gerando um perfil semelhante às curvas de energias de ionização $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ e $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$. Contudo, este perfil mantém-se idêntico independentemente da matriz (Figura 1.7), devido ao efeito de blindagem dos elétrons 4f ao campo ligante. A variação da energia dos “níveis fundamentais” dos íons terras raras é determinada pelas propriedades espectroscópicas intrínsecas destes íons, que não são afetadas pelo campo ligante. Assim, a independência do campo cristalino faz com que a diferença entre os “níveis fundamentais” dos íons $TR^{2+/3+}$ não varie com a matriz hospedeira mantendo o perfil constante.

Por outro lado, a subcamada 5d é mais externa e, portanto, fortemente afetada pelo campo ligante. Como a interação dos elétrons $5d^N$ com o campo ligante é muito semelhante para todos os elementos lantanídeos como ilustrado na Figura 1.7, a posição dos primeiros níveis 5d é praticamente constante dentro da série [8,26].

É observado na Figura 1.7 que os níveis de energia dos estados fundamentais dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} são semelhantes, bem como os níveis de energia dos estados fundamentais dos íons Eu^{2+} e Yb^{2+} . A posição dos níveis de energia dos íons TR relativos às bandas de valência e de condução é de essencial importância no desenvolvimento dos mecanismos de luminescência persistente. Portanto, são esperados mecanismos de luminescência persistente semelhantes para materiais contendo os íons ativadores Eu^{3+} e Yb^{3+} ou Eu^{2+} e Yb^{2+} [45].

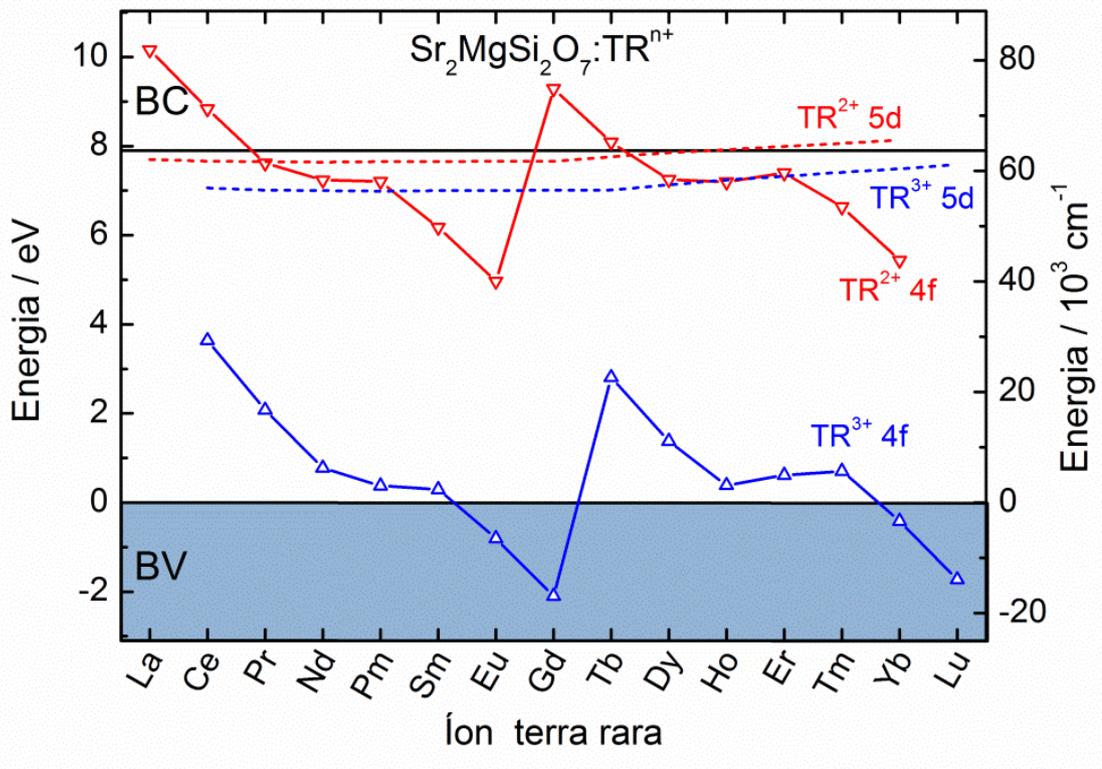


Figura 1.7 Posição dos níveis de energia dos estados fundamentais 4f (linhas contínuas) e dos primeiros níveis 5d (linhas tracejadas) dos íons TR^{2+} e TR^{3+} na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [8].

1.2 Fenômeno da luminescência persistente

A luminescência persistente é um fenômeno no qual um material emite luz por um longo período de tempo, que pode variar de minutos a várias horas, após cessada a excitação. A energia da excitação utilizada pode estar na região do visível, ultravioleta, raios X ou radiação γ . A luminescência persistente é muitas vezes erroneamente confundida com a fosforescência devido ao tempo de duração da emissão, porém, tratam-se de dois fenômenos distintos. A fosforescência ocorre em materiais orgânicos de maneira geral, e o longo tempo de emissão é devido à transição proibida por spin ($\Delta S \neq 0$) de um estado tripleto para um estado singleto. Já na luminescência persistente, a longa duração da emissão se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas no interior de materiais inorgânicos. A energia armazenada é

liberada com o ganho de energia térmica, classificando a luminescência persistente como um tipo de luminescência termoestimulada [8,46]. Deve-se ressaltar que o termo luminescência persistente (*persistent luminescence*) foi oficialmente aceito para este fenômeno no *International Workshop on Persistent Phosphors* (Phosphoros, Gent, Bélgica, 2011) [47].

1.2.1 Histórico

O primeiro relato bem documentado a respeito do fenômeno da luminescência persistente data de 1603, quando o sapateiro e alquimista Vincenzo Cascariolo preparou a “Pedra de Bolonha” a partir da calcinação de um mineral do Monte Padermo, Bolonha - Itália [48]. Cascariolo descreveu que esse material era capaz de emitir luz sem necessidade de aquecimento, caso fosse previamente irradiado por luz solar ou por chamas. Apesar de conhecido a mais de 400 anos, apenas recentemente foi relatado que a luminescência persistente desse material, identificado como BaS preparado a partir do BaSO₄, era devido a íons Cu⁺ presentes como impureza no mineral utilizado.

Durante os séculos XVIII e XIX foram preparados diversos materiais com luminescência persistente, como o ZnS dopado com Cu, que foi utilizado comercialmente durante boa parte do século XX. Além disso, diversas matrizes de sulfetos de alcalinos terrosos MS (M²⁺: Ca, Sr, Ba) dopadas com diferentes íons (Mn²⁺, Ni²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Ce³⁺, Eu²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺ etc.) foram descobertas. Esses materiais ficaram conhecidos como *fósforos de Lenard* [49], porém não foram aplicados comercialmente devido a sua alta sensibilidade a umidade.

Em 1996, Matsuzawa e colaboradores [50] reportaram a descoberta do material SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, que exibia luminescência persistente por diversas horas. Essa publicação gerou uma nova frente de pesquisa, voltada para a investigação de materiais baseados em matrizes dopadas com Eu²⁺ e co-dopados com íons TR³⁺ [51]. Até os dias de hoje, os materiais mais eficientes reportados são os compostos MAl₂O₄:Eu²⁺,TR³⁺ (M²⁺: Ca, Sr e Ba), cuja cor de

emissão varia em função do cátion da matriz Ca (azul), Sr (verde) e Ba (verde-azulado) [52,53]. Além destes, os materiais $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ [54] e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [55] exibem luminescência persistente por mais de 24 h.

Apesar do grande foco sobre o Eu^{2+} , outros materiais com luminescência persistente vêm sendo reportados com a utilização de diferentes íons ativadores [56] tais como: Ti^{3+} [57,58], Cr^{3+} [59–63], Mn^{2+} [64], Tb^{3+} [65], Eu^{3+} etc. No caso do Eu^{3+} , destacam-se os oxissulfetos de terras raras co-dopados com Mg^{2+} e $\text{Ti}^{3+/IV}$ ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$), que apresentam emissão de longa duração na região do vermelho [66–69]. Ademais, foram desenvolvidos novos materiais onde a luminescência persistente é oriunda da emissão de defeitos [70,71].

1.2.2 Mecanismos da luminescência persistente

O entendimento do mecanismo da luminescência persistente foi alvo de curiosidade e estudo desde a era dos materiais do tipo ZnS [72]. Já naquela época, sabia-se que os defeitos presentes nos materiais eram essenciais para o fenômeno e, portanto, é necessário uma breve contextualização sobre os tipos de defeitos presentes em matrizes inorgânicas.

Existem vários tipos de defeitos em materiais, porém, neste trabalho serão abordados os defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais) e eletrônicos (buracos e elétrons). Vale ressaltar que a notação usada para os defeitos será a *notação de Kröger-Vink* [73]. Considerando uma rede cristalina composta por cátions e ânions, chama-se de *sítio* a posição ocupada por esses íons. Define-se a notação \mathbf{E}_s^C onde:

- I. **E** corresponde à espécie que pode ser um átomo, uma vacância (V), um elétron (*e*) ou um buraco (h). Por vacância entende-se um sítio vazio, originalmente preenchido por um átomo. Por buraco entende-se a ausência de um elétron, gerando uma carga positiva.
- II. **S** indica o sítio ocupado pela espécie. Na ocupação intersticial utiliza-se o símbolo *i*.

III. C corresponde à carga da espécie relativa ao sítio original. Para indicar carga relativa zero utiliza-se uma cruz (\times), para se indicar uma carga relativa positiva utiliza-se um ponto (\bullet) e para a carga relativa negativa utiliza-se um apóstrofo ($'$).

Em um cristal, podem existir tanto defeitos intrínsecos como extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são aqueles que já existem nos materiais "puros", sem a presença de elementos externos, formados por processos termodinamicamente ativados. Podem ser do tipo Schottky, que consiste na formação de um par vacâncias na estrutura, e Frenkel, quando um átomo da rede move-se para uma posição intersticial [50,52]. O par de defeitos Schottky formados num cristal de NaCl (Figura 1.8a) contém uma vacância de Na^+ , de carga relativa negativa (V_{Na}'), e uma vacância de Cl^- , de carga relativa positiva (V_{Cl}^\bullet). O defeito de Frenkel apresentado (Figura 1.8b) é um íon Na^+ intersticial (Na_i^\bullet), deixando sua posição original vazia, isto é, uma vacância de carga relativa negativa (V_{Na}').

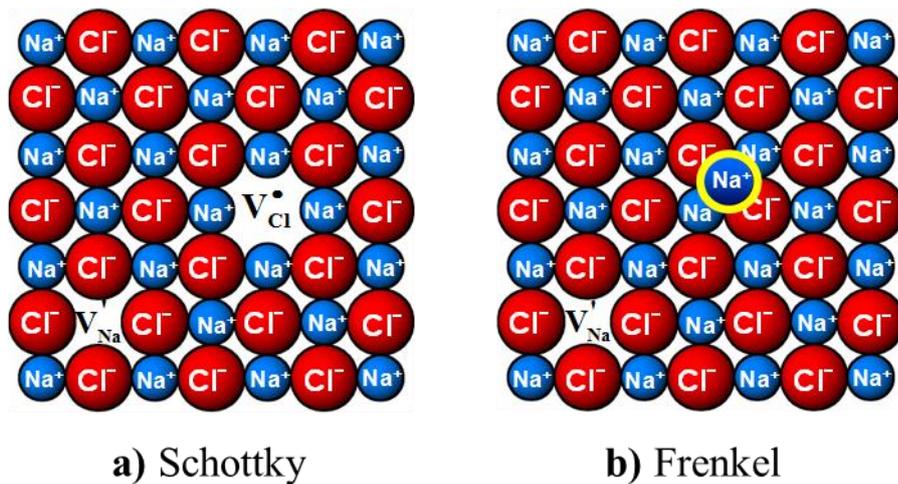
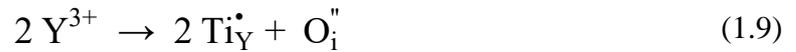


Figura 1.8 Ilustração dos defeitos pontuais intrínsecos na rede do NaCl – a) Defeitos Schottky e b) Defeitos Frenkel [8].

Na dopagem de um material formando uma solução sólida geram-se defeitos pontuais extrínsecos. Quando os íons dopantes possuem a mesma valência dos íons substituídos, os

únicos defeitos formados são devidos apenas às substituições. Por outro lado, quando há diferença nas valências dos íons dopantes e substituídos, é necessário que haja uma *compensação de carga*, por meio da formação de vacâncias e/ou íons intersticiais, para manter a neutralidade do sistema. Os defeitos extrínsecos são importantes pois atuam como armadilhas de energia nos materiais com luminescência persistente.

As equações 1.8–1.10 mostram as compensações de carga prováveis quando se dopa um oxissulfeto de terra rara ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. TR^{3+} : La, Gd e Y) com carbonato de magnésio (MgCO_3) e óxido de titânio (TiO_2) [66]. Nota-se em todas as reações que devem ser mantidos os balanços de sítios ocupados de massa e de carga. Nas equações 1.8 e 1.9, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ e $\text{O}_\text{i}^{\bullet}$ também podem ser vacâncias de enxofre ($\text{V}_\text{S}^{\bullet\bullet}$) e enxofres intersticiais ($\text{S}_\text{i}^{\bullet}$).



Em relação aos materiais dopados com Eu^{2+} , o primeiro mecanismo foi proposto por Matsuzawa e colaboradores para sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, no mesmo trabalho que relata sua descoberta [50]. Esta proposta apresentava inconsistências, pois considerava a formação de íons Eu^+ durante o processo de armazenamento da energia. O íon Eu^+ é extremamente instável, não se formaria por uma simples excitação UV. Além do mais, de acordo com a posição dos níveis de energia dos íons TR em relação ao *band gap* (Figura 1.7), a energia dos íons TR^+ estaria acima da energia dos níveis TR^{2+} , ou seja, dentro da banda de condução. Outros mecanismos foram propostos para suprir essas deficiências, como os de Dorenbos ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) [74] e Clabau ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) [75], mas ainda apresentavam falhas na explicação da luminescência persistente em determinados sistemas.

Atualmente, o mecanismo de luminescência persistente mais aceito é o proposto por Aitasalo e colaboradores, desenvolvido para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ [52] (Figura 1.9). Este mecanismo leva em conta a posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ em relação ao *band gap*. Além disso, são consideradas como armadilhas tanto as vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), geradas pela substituição aliovalente dos íons Ca^{2+} por Dy^{3+} , quanto os próprios íons Dy^{3+} , pela capacidade de aprisionar os elétrons ao formar íons Dy^{2+} (formalmente, pares $\text{Dy}^{3+}-\text{e}^-$). Dessa forma, a proposta de Aitasalo suprime as deficiências dos mecanismos anteriores e explica o fenômeno da luminescência persistente nos diversos materiais dopados com Eu^{2+} .

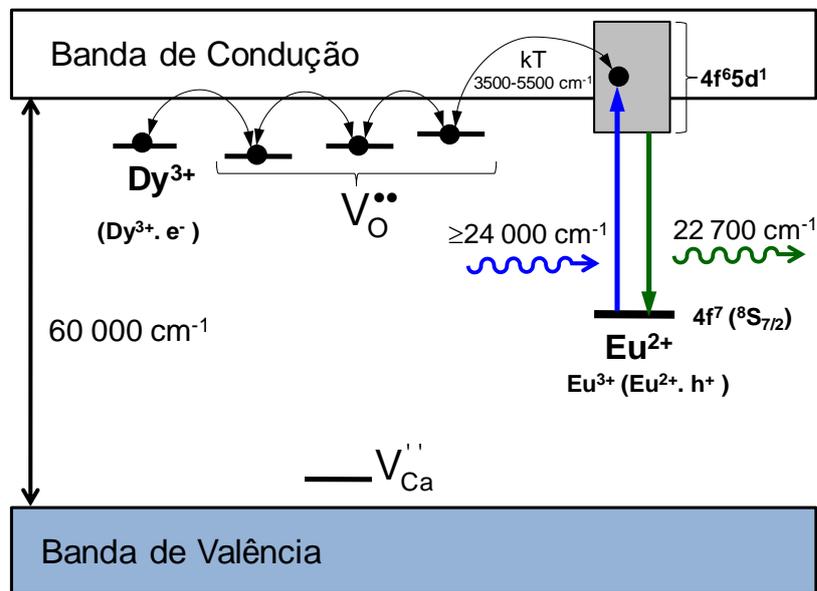


Figura 1.9 Mecanismo da luminescência persistente para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, proposto por Aitasalo e colaboradores [8,52].

O mecanismo da luminescência persistente para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ocorre basicamente em quatro etapas (Figura 1.9):

- 1) O material é irradiado na região do UV-Vis (azul), excitando o elétron do íon Eu^{2+} , do estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ (4f^7) para os estados excitados $4\text{f}^65\text{d}^1$, parcialmente sobrepostos à banda de condução da matriz, originando o íon Eu^{3+} , ou um par $\text{Eu}^{2+}-\text{h}^+$ (h^+ : buraco).

- 2) O elétron na banda de condução é capturado pelas armadilhas ($V_O^{\bullet\bullet}$ e íons Dy^{3+}), liberando energia térmica da ordem de kT , podendo migrar de uma armadilha para a outra com a perda ou ganho de energia térmica.
- 3) Depois, o elétron então retorna à banda de condução com ganho de energia térmica, caracterizando a luminescência persistente como um tipo de luminescência termoestimulada.
- 4) Por fim, a recombinação do elétron com a espécie $Eu^{2+}-h^+$, por meio de decaimento radiativo, forma novamente o íon Eu^{2+} , gerando a luminescência persistente.

A construção do mecanismo de luminescência persistente de um material demanda das seguintes etapas: *i*) determinação da energia do *band gap* da matriz, *ii*) da posição dos níveis de energia dos íons terras raras ($TR^{2+/3+}$) dopantes (ativadores) e co-dopantes e *iii*) da energia das armadilhas. Em geral, a energia do *band gap* pode ser determinada por meio das técnicas de espectroscopia UV convencional ou na região do UV–UV vácuo, e os níveis de energia das armadilhas, em relação às bandas de condução ou de valência, são obtidas por medidas de termoluminescência [8,76,77], cujos detalhes serão apresentados na seção 3.2.

Vários mecanismos foram propostos para sistemas ativados pelo íon Eu^{2+} , contudo, até o momento, são encontrados poucos trabalhos relatando o mecanismo da luminescência persistente de materiais ativados por outros íons. O caso dos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ é ainda mais curioso, pois são compostos bastante reportados na literatura na área de luminescência persistente, mas praticamente não existem trabalhos descrevendo o desenvolvimento de seu mecanismo.

Tendo em vista esta escassez de mecanismos para materiais dopados com Eu^{3+} na literatura, foram desenvolvidos nesta dissertação os mecanismos da luminescência persistente dos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y). Além disso, a substituição do íon Eu^{3+}

pelo Yb^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$) gera materiais com luminescência persistente na região do *NIR*. O desenvolvimento dos mecanismos dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ serão discutidos em detalhes no Capítulo 6.

1.2.3 Luminescência persistente no infravermelho

Desde o trabalho de Matsuzawa [50], foi desenvolvida uma grande quantidade de materiais que apresentam luminescência persistente com emissões que abrangem toda faixa do visível no espectro eletromagnético [51,56]. Entretanto, materiais com emissão da luminescência persistente na região no infravermelho (*NIR*) ainda consiste em um campo pouco explorado, apesar de apresentar um grande potencial em aplicações tecnológicas em diferentes áreas. Por exemplo, materiais com luminescência persistente no *NIR* atuam como excelentes sondas biológicas *in vivo*, pois o comprimento de onda do *NIR* tem alto poder de penetração nos tecidos [61,63,78,79]. Outra possível aplicação consiste em sensibilização de células solares, uma vez que o *band gap* de vários conversores solares está na região do *NIR*, de modo que a maior parte do espectro solar (UV-Vis) é desperdiçada [21,63]. Portanto, materiais com luminescência persistente que convertem radiação UV-Vis em *NIR* serão capazes de aumentar o rendimento desses conversores.

Pan e colaboradores [61,63] relataram a descoberta dos materiais $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ e $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$, que apresentam luminescência persistente atribuída a transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ do íon Cr^{3+} (~716 nm). Em especial, o material $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ apresenta um tempo de luminescência persistente muito longo (~ 1000h) (Figura 1.12a), atuando eficientemente como sonda biológica (Figura 1.12b). Outros materiais ativados pelo íon Cr^{3+} apresentam luminescência persistente na região do vermelho–*NIR*, exibindo emissão de banda larga sintonizável pelo campo ligante [80,81].

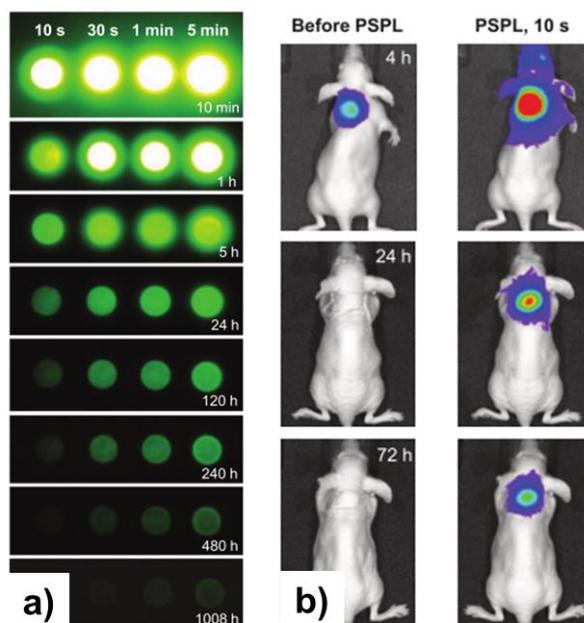


Figura 1.12 Luminescência persistente do material $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ – **a)** imagens da luminescência persistente registradas a partir de uma câmera de infravermelho; **b)** detecção do fenômeno com o material injetado sob a pele de um camundongo (adaptado) [61].

Quanto à materiais ativados por íons TR^{3+} , pouquíssimos trabalhos reportam o fenômeno da luminescência persistente no *NIR*. Caratto e colaboradores apresenta os materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3:\text{Yb}^{3+}$, que apresentam luminescência persistente no *NIR* para atribuída a transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (~ 980 nm) [82]. Assim, a investigação da luminescência persistente no *NIR* ativada por íons TR^{3+} consiste em um ramo também pouco explorado e muito importante do ponto de vista científico e tecnológico.

Como observado no diagrama dos níveis de energia dos estados fundamentais dos $\text{TR}^{2+/3+}$ dentro do *band gap* da matriz (Figura 1.7), os níveis de energia dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} são muito semelhantes. Espera-se que a substituição destes íons crie materiais com mecanismos de luminescência persistente similares, porém, com a emissão característica do íon ativador. Desse modo, os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) foram preparados, buscando a luminescência persistente para a emissão em 980 nm do íon Yb^{3+} . As propriedades da

luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}.\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, bem como seus mecanismos estão discutidos no Capítulo 6.

1.3 Síntese no estado sólido assistida por micro-ondas

Recentemente, o método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas tem sido utilizado para sintetizar materiais de estado sólido [16,83]. Esta metodologia se procede da mesma maneira que uma síntese no estado sólido convencional, isto é, o método cerâmico. Os reagentes, na forma de pó, são misturados e homogeneizados num almofariz e em seguida levados ao tratamento térmico. As particularidades desta metodologia advêm da natureza do aquecimento da amostra, pois em um forno comum o aquecimento é resistivo, e em um forno de micro-ondas o aquecimento é dielétrico.

No aquecimento resistivo, a corrente elétrica circula pelos condutores, gerando calor pela perda resistiva desse material, fenômeno conhecido como efeito joule e a amostra é aquecida por convecção. Já no forno de micro-ondas, o campo elétrico da radiação de micro-ondas age no alinhamento dos dipolos elétricos das espécies presentes na amostra, uma vez que, no estado sólido, o meio não possui partículas ou íons que se movem livremente. Este processo é chamado de aquecimento dielétrico [76].

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 [76,83].

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 [83,84]. Contudo, na frequência dos aparelhos de micro-ondas domésticos (2,45 GHz) 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 [85]. Assim, é necessário o emprego de uma substância de alta perda dielétrica, também chamada de susceptor de micro-ondas, para promover o aquecimento inicial da amostra (Figura 1.13).

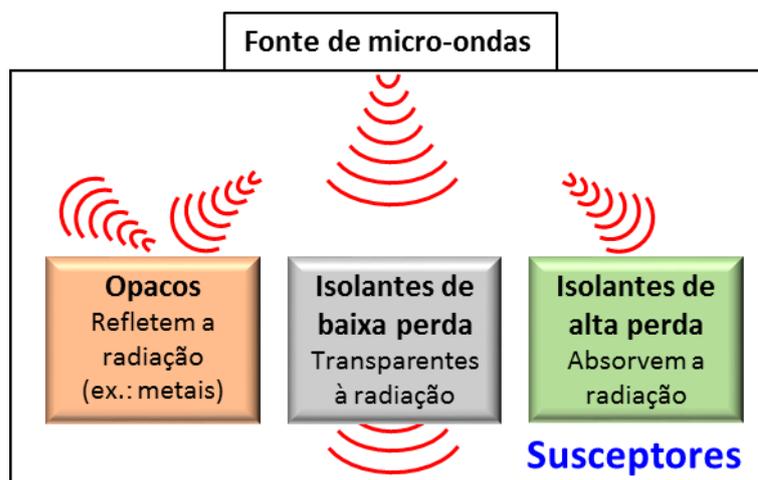


Figura 1.13 Interação de diferentes tipos de materiais com a radiação de micro-ondas, dando destaque aos absorvedores, ou susceptores de micro-ondas.

Os materiais cerâmicos possuem baixa perda dielétrica, portanto são praticamente transparentes a radiação de micro-ondas a temperatura ambiente. A perda dielétrica, entretanto, é uma propriedade física do material que varia em função da temperatura. Dessa forma, o emprego do susceptor de micro-ondas é necessário para promover apenas o aquecimento inicial. 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 temperaturas muito altas (>1500 °C) em um intervalo de tempo muito curto, reduzindo o tempo médio de síntese para poucos minutos.

Neste trabalho foram sintetizados materiais luminescentes baseados em matrizes de oxissulfetos de terras raras ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$, TR^{3+} : La, Gd e Y), cuja formação a partir dos reagentes TR_2O_3 e S exige a redução do enxofre elementar a sulfeto (S^{2-}). Para isso, o susceptor de micro-ondas empregado foi o carvão ativo. O carvão ativo é um excelente susceptor de micro-ondas, capaz de atingir temperaturas acima de 1300 °C em apenas 6 minutos de exposição [83]. Além disso, sua reação de combustão incompleta gera uma atmosfera de CO, que possui caráter redutor suficiente para gerar o S^{2-} a partir de S, favorecendo a formação dos materiais oxissulfetos em questão. É importante frisar que, nos materiais co-dopados com titânio (TiO_2), espera-se a redução do Ti^{IV} a Ti^{3+} , uma vez que seu potencial de redução é bem próximo do S, conforme as equações 1.11 e 1.12 [76].



A preparação dos materiais de oxissulfetos luminescentes foi conduzido pela metodologia assistida por micro-ondas, cujo tempo de cada tratamento térmico foi de apenas 25 minutos. A descrição detalhada dos procedimentos de síntese será apresentada no Capítulo 3.

Referências

1. BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989, 448p.
2. LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. Amsterdam: Elsevier, 2015, 370p.
3. VONCKEN, J.H.L. *The Rare Earth Elements: An Introduction*. Springer International Publishing, 2016, 127p.
4. COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
5. 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*. England: John Wiley & Sons, 2009, p. 131–184.
6. SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. SEP1, p. 751–767, 1976.
7. PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
8. RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. 2012, 208f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
9. SUGIMOTO, S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 6, p. 1–13, 2011.
10. LEE, D.; HILTON, J.S.; CHEN, C.H.; HUANG, M.Q.; ZHANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.C.; LIU, S. Bulk isotropic and anisotropic nanocomposite rare-earth magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 40, n. 4, p. 2905–2906, 2004.
11. APPS, P.J.; KARIMZADEH, H.; KING, J.F.; LORIMER, G.W. Precipitation reactions in magnesium-rare earth alloys containing yttrium, gadolinium or dysprosium. *Scripta Materialia*, v. 48, p. 1023–1028, 2003.
12. SAKAMOTO, N.; AKUNE, T. AC susceptibility studies of anisotropy in Sm-123 superconductors. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 21, p. 3142–3145, 2011.
13. PASSOS, C.A.C.; RODRIGUES, V.A.; PINTO, J.N.O.; ABILIO, V.T.; SILVA, G.M.; MACHADO, L.C.; MACHADO, I.P.; MARINS, A.A.L.; MERÍZIO, L.G.; DA CRUZA, P.C.M.; MURI, E.J.B. Development and test of a small resistive fault current limiting device based on Hg, Re-1223 and Sm-123 ceramics. *Materials Research*, v. 17, p. 28–32, 2014.

14. DORRELL, D.G.; HSIEH, M.-F.; POPESCU, M.; EVANS, L.; STATON, D.A.; GROUT, V. A review of the design issues and techniques for radial-flux brushless surface and internal rare-earth permanent-magnet motors. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 58, n. 9, p. 3741–3757, 2011.
15. GUPTA, B.K.; HARANATH, D.; SAINI, S.; SINGH, V.N.; SHANKER, V. Synthesis and characterization of ultra-fine $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for luminescent security ink applications. *Nanotechnology*, v. 10, p. 055607 (1–8), 2010.
16. BIRKEL, A.; DENAULT, K.A.; GEORGE, N.C.; DOLL, C.E., HÉRY, B.; MIKHAILOVSKY, A.A.; BIRKEL, C.S.; HONG, B.-C.; SESHADRI, R. Rapid microwave preparation of highly efficient Ce^{3+} -substituted garnet phosphors for solid state white lighting. *Chemistry of Materials*, v. 24, p. 1198–1204, 2012.
17. ZHU, C.; YANG, Y.; LIANG, X.; YUAN, S.; CHEN, G. Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED. *Journal of Luminescence*, v. 126, p. 707–710, 2007.
18. KIDO, J.; HAYASE, H.; HONGAWA, K.; NAGAI, K.; OKUYAMA, K. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 17, p. 2124–2126, 1994.
19. WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. John Wiley & Sons, Inc., 1965, 236p.
20. HEER, S.; KÖMPE, K.; GÜDEL, H.U.; HAASE, M. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals. *Advanced Materials*, v. 16, n. 23–24, p. 2102–2105, 2004.
21. YU, D.-C.; MARTÍN-RODRÍGUEZ, R.; ZHANG, Q.-Y.; MEIJERINK, A.; RABOUW, F.T. Multi-photon quantum cutting in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ to enhance the photo-response of solar cells. *Light: Science and Applications*, v. 4, p. e344 (1–8), 2015.
22. VETRONE, F.; NACCACHE, R.; ZAMARRO, A.; DE LA FUENTE, A.J.; SANZ-RODRÍGUEZ, F.; MAESTRO, LM.; RODRIGUEZ, E.M.; JAQUE, D.; SOLÉ, J.G.; CAPOBIANCO, J.A. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS Nano*, v. 4, n. 6, p. 3254–3258, 2010.
23. ZHANG, F.; HAUSHALTER, R.C.; HAUSHALTER, R.W.; SHI, Y.; ZHANG, Y.; DING, K.; ZHAO, D.; STUCKY, G.D. Rare-earth upconverting nanobarcodes for multiplexed biological detection. *Small*, v. 7, n. 14, p. 1972–1976, 2011.
24. SUN, L.-D.; WANG, Y.-F.; YAN, C.-H. Paradigms and challenges for bioapplication of rare earth upconversion luminescent nanoparticles: Small size and tunable emission/excitation spectra. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, p. 1001–1009, 2014.
25. BÜNZLI, J.-C.G.; ELISEEVA, S.V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, v. 28, n. 6, p. 824–842, 2010.
26. DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *Journal of Luminescence*, v. 108, p. 301–305, 2004.

27. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Review*, v. 295, p. 1–45, 2015.
28. HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.-J. Analysis of the $4f^N$ energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl. *Journal of Luminescence*, v. 69, p. 311–317, 1996.
29. SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Review*, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
30. BARBOSA, H. P. *Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstato dopadas com íons terras raras*. 2013. 173 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
31. BIHARI, B.; SHARMA, K. K.; ERICKSON, L.E. Spectroscopy of $LiYF_4:Eu^{3+}$ single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, n. 26, p. 5703–5713, 1990.
32. TU, D.; LIU, Y.; ZHU, H.; LI, R.; LIU, L.; CHEN, X. Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped $NaYF_4$ crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, p. 1128–1133, 2013.
33. SOVERS, O.J.; YOSHIOKA, T. Fluorescence of Trivalent-Europium-Doped Yttrium Oxysulfide. *The Journal of Chemical Physics*, v. 49, p. 4945–4954, 1968.
34. DHANARAJ, J.; GEETHALAKSHMI, M.; JAGANNATHAN, R.; KUTTY, T.R.N. Eu^{3+} doped yttrium oxysulfide nanocrystals - Crystallite size and luminescence transition(s). *Chemical Physics Letters*, v. 387, p. 23–28, 2004.
35. CARNAL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* . Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.
36. HORROCKS, W. D.; BOLENDER, J.P.; SMITH, W.D.; SUPKOWSKI, R.M. Photosensitized Near Infrared Luminescence of Ytterbium(III) in Proteins and Complexes Occurs via an Internal Redox Process. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, p. 5972–5973, 1997.
37. SUN, L.-N.; ZHANG, H.-J.; PENG, C.-Y.; YU, J.-B.; MENG, Q.-G.; FU, L.-S.; LIU, F.-Y.; GUO, X.-M. Covalent Linking of Near-Infrared Luminescent Ternary Lanthanide ($Er^{3+}, Nd^{3+}, Yb^{3+}$) Complexes on Functionalized Mesoporous MCM-41 and SBA-15. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 7249–7258, 2006.
38. ZHENG, K.; HE, G.; SONG, W.; BI, X.; QIN, W. A strategy for enhancing the sensitivity of optical thermometers in β - $NaLuF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, p. 11589–11594, 2015.
39. DA SILVA, C.J.; DE ARAUJO, M.T.; GOUVEIA, E.A.; GOUVEIA-NETO, A.S. Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb^{3+} -sensitized Er^{3+} -doped optical fiber. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 70, p. 185–188, 2000.

40. CUNHA, C.S.; FERRARI, J.L.; DE OLIVEIRA, D.C.; MAIA, L.J.Q.; GOMES, A.S.L.; RIBEIRO, S.J.L.; GONÇALVES, R.R. NIR Luminescent Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-ZrO₂ nanostructured planar and channel waveguides: Optical and Structural Properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 136, p. 120–129, 2012.
41. LUO, Q.; QIAO, X.; FAN, X.; FU, H.; HUANG, J.; ZHANG, Y.; FAN, B.; ZHANG, X. Sensitized Yb³⁺ luminescence of Eu³⁺/Yb³⁺ -codoped fluorosilicate glass ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, v. 95, n. 3, p. 1042–1047, 2012.
42. BIGGEMANN, D.; MUSTAFA, D.; TESSLER, L. Photoluminescence of Er-doped silicon nanoparticles from sputtered SiO_x thin films. *Optical Materials*, v. 28, n. 6–7, p. 842–845, 2006.
43. KODAIRA, C.A. *Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras*. 2003, 153f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
44. VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.
45. DORENBOS, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.15, n. 49, p. 8417–8434, 2003.
46. HÖLSÄ, J. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *The Electrochemical Society Interface*, v. 18, n. 4, p. 42–45, 2009.
47. SMET, P.F.; POELMAN, D.; HEHLEN, M.P. Focus issue introduction: persistent phosphors. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 4, p. 452–454, 2012.
48. LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K.O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H.F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *European Journal of Mineralogy*, v. 24, n. 5, p. 885–890, 2012.
49. PEARLMAN, D.; GODDARD, P.E.; URBACH, F. Simplified Lenard Phosphors. *Journal of the Optical Society of America*, v. 39, n. 8, p. 695–698, 1949.
50. MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, M.; MURAYAMA, Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 8, p. 2670–2673, 1996.
51. VAN DEN EECKHOUT, K.; SMET, P.F.; POELMAN, D. Persistent luminescence in Eu²⁺-doped compounds: a review. *Materials*, v. 3, p. 2536–2566, 2010.
52. AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu²⁺- and R³⁺-doped calcium aluminates, CaAl₂O₄:Eu²⁺,R³⁺. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
53. HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Persistent luminescence of Eu²⁺ doped alkaline earth aluminates, MA₂O₄:Eu²⁺. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323/324, p. 326–330, 2001.

54. LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; NAN, C.W. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ phosphors. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 6, p.996–998, 2002.
55. LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; ZHANG J. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *Journal of Materials Science Letters*, v. 20, n. 16, p. 1505–1506, 2001.
56. VAN DEN EECKHOUT, K.; POELMAN, D.; SMET, P.F. Persistent luminescence in Non- Eu^{2+} -doped compounds: a review. *Materials*, v. 6, p. 2789–2818, 2013.
57. CARVALHO, J.M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; NUNES, L.A.O.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . *Optical Materials Express*, v. 2, n. 3, p. 331–340, 2012.
58. ZHANG, P.; HONG, Z.; WANG, M.; FANG, X.; QIAN, G.; WANG, Z. Luminescence characterization of a new long afterglow phosphor of single Ti-doped $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. *Journal of Luminescence*, v. 113, p. 89–93, 2005.
59. BASAVARAJU, N.; SHARMA, S.; BESSIÈRE, A.; VIANA, B.; GOURIER, D.; PRIOLKAR, K.R. Red persistent luminescence in $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; a new phosphor for *in vivo* imaging. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, p. 375401 (1–5), 2013.
60. WANG, Y.; XU, K.; LI, D.; ZHAO, H.; HU, Z. Persistent luminescence and photocatalytic properties of $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Zn}^{2+}$ phosphors. *Optical Materials*, v. 36, p. 1798–1801, 2014.
61. LIU, F.; YAN, W.; CHUANG, Y-J.; ZHEN, Z.; XIE, J.; PAN, Z. Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 . *Nature Scientific Reports*, v. 3, p. 1554 (1–9), 2013.
62. YAN, W.; LIU, F.; LU, Y.-Y.; WANG, X.-J.; YIN, M.; PAN, Z. Near infrared long-persistent phosphorescence in $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor. *Optics Express*, v. 18, p. 20215–20221, 2010.
63. PAN, Z.; LU, Y.-Y.; LIU, F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*, v. 11, p. 58–63, 2011.
64. YE, S.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; WANG, X. Mn^{2+} activated red long persistent phosphors in $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Journal of Luminescence*, v. 122-123, p. 914–916, 2007.
65. TROJAN-PIEGZA, J.; ZYCH, E.; HÖLSÄ, J.; NIITTYKOSKI, J. Spectroscopic properties of persistent luminescence phosphors: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 47, p. 20493–20498, 2009.
66. HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; ZICH, E. Effect of Mg^{2+} and Ti^{IV} doping on the luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. *Optical Materials*, v. 31, n. 12, p. 1791–1793, 2009.
67. LI, W.; LIU, Y.; AI, P. Synthesis and luminescence properties of red long-lasting phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 119, p. 52–56, 2010.

68. LEI, B.; LIU, Y.; ZHANG, J.; MENG, J.; MAN, S.; TAN, S. Persistent luminescence in rare earth ion-doped gadolinium oxysulfide phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 495, p. 247–253, 2010.
69. BETTENTRUP, H.; ESKOLA, K.O.; HÖLSÄ, J.; KOTLOV, A.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M. Luminescence properties of Eu^{3+} and $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$ doped yttrium oxysulfides ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 15, 012085, 2010.
70. LEI, B.; LIU, Y.; YE, Z.; SHI, C. Novel indigo light emitting long-lasting phosphors $\text{CdSiO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Y, La, Gd, Lu). *Chemistry Letters*, v. 32, n. 10, p. 904–905, 2003.
71. RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F. Defect to R^{3+} energy transfer: colour tuning of persistent luminescence in CdSiO_3 . *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 9, p. 1612–1618, 2014.
72. JOHNSON, R.P. Luminescence of sulphide and silicate phosphors. *Journal of the Optical Society of America*, v. 29, n. 9, p. 387–391, 1939.
73. KRÖGER, F.A.; VINK, H.J. In: Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, Germany 1956. *Proceedings of International Colloquium*. Nova Iorque: Interscience Publishers, 1958, p. 17.
74. DORENBOS, P. Mechanism of persistent luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *Physica Status Solidi (b)*, v. 242, n. 1, p. R7–R9, 2005.
75. CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; LE MERCIER, T.; DENIARD, P.; JOBIC, S.; WHANGBO, M.H. Formulation of phosphorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 14, p. 3212–3220, 2006.
76. CARVALHO, J. M. *Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido*. 2015, 220f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
77. SUNTA, C.M.; AYTA, W.E.F; CHUBACI J.F.D; WATANABE, S. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence - II. Non-first order kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 1, p. 95–102, 2005.
78. MALDINEY, T.; RICHARD, C.; SEGUIN, J.; WATTIER, N.; BESSODES, M.; SCHERMAN, D. Effect of core diameter, surface coating, and PEG chain length on the biodistribution of persistent luminescence nanoparticles in mice. *ACS Nano*, v. 5, p. 854–862, 2011.
79. LE MASNE DE CHERMONT, Q.; CHANÉAC, C.; SEGUIN, J.; PELLÉ, F.; MAÎTREJEAN, S.; JOLIVET, J-P.; GOURIER, D.; BESSODES, M.; SCHERMAN, D. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 104, p. 9266–9271, 2007.

80. LI, Y.; LI, Y.; CHEN, R.; SHARAFUDEEN, K.; ZHOU, S.; GECEVICIUS, M.; WANG, H.; DONG, G.; WU, Y.; QIN, X.; QIU, J. Tailoring of the trap distribution and crystal field in Cr³⁺-doped non-gallate phosphors with near-infrared long-persistence phosphorescence. *Nature Publishing Group: Asia Materials*, v. 7, e180, p. 1–11, 2015.
81. SINGH, S. K. Red and near infrared persistent luminescence nano-probes for bioimaging and targeting applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 4, p. 58674–58698, 2014.
82. CARATTO, V.; LOCARDI, F.; COSTA, G. A.; MASINI, R.; FASOLI, M.; PANZERI, L.; MARTINI, M.; BOTTINELLI, E.; GIANOTTI, E.; MILETTO, I. NIR persistent luminescence of lanthanide ion-doped rare-earth oxycarbonates: The effect of dopants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, p. 17346–17351, 2014.
83. RAO, K.J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P.A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 882–895, 1999.
84. VAIDHYANATHAN, B.; RAIZADA, P.; RAO, K.J. Microwave assisted fast solid state synthesis of niobates and titanates. *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, p. 2022–2025, 1997.
85. OSEPCHUK, J.M. A History of Microwave Heating Applications. *IEEE Transactions of Microwave Theory and Techniques*, v. 32, n. 9, p. 1200–1224, 1984.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a preparação de oxissulfetos de terras raras pelo método da síntese assistida por micro-ondas para estudar as propriedades de fotoluminescência e de luminescência persistente na região do visível–*NIR*. Os objetivos específicos são:

- Preparar os seguintes materiais pela metodologia de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas (TR^{3+} : La, Gd e Y):
 - TR_2O_2S
 - $TR_2O_2S:Eu^{3+}$ – $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$
 - $TR_2O_2S:Yb^{3+}$ – $TR_2O_2S:Yb^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$

- Caracterizar os materiais por meio das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV) e Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) para a borda-K do enxofre.

- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos materiais a partir dos dados espectrais de excitação, emissão, tempo de vida de emissão, termoluminescência, espectroscopia na região do UV vácuo e luminescência persistente.

- Desenvolver os mecanismos de luminescência persistente dos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ e $TR_2O_2S:Yb^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Preparação dos materiais

3.2 Medidas Instrumentais

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram preparados os materiais luminescentes a partir das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) não dopadas, bem como da matriz de oxissulfeto dopada com os íons Eu^{3+} e Yb^{3+} e co-dopada com magnésio e titânio: $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Ln^{3+} : Eu e Yb), utilizando a síntese no estado sólido assistida por micro-ondas. O objetivo principal desta dissertação consiste na preparação e no estudo das propriedades fotoluminescentes de materiais que também apresentam o fenômeno de Luminescência persistente. Este capítulo está dividido em duas seções: primeiramente foi descrito o procedimento de preparação dos materiais pelo método assistido por micro-ondas, e em seguida foram apresentadas as técnicas experimentais de caracterização e de estudo da fotoluminescência dos compostos.

3.1 Preparação dos materiais

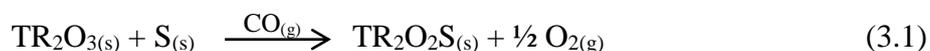
Na [Tabela 3.1](#) encontram-se todos os reagentes e substâncias empregados na síntese dos materiais pela metodologia assistida por micro-ondas.

Tabela 3.1 Substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais luminescentes e suas procedências.

Substância	Procedência
La_2O_3	Aldrich (99,6%)
Gd_2O_3	CSTARM (99,9 %)
Y_2O_3	CSTARM (99,99 %)
Eu_2O_3	CSTARM (99,99 %)
Yb_2O_3	CSTARM (99,99 %)
MgCO_3	Merck (99,9 %)
TiO_2	Merck (99,5 %)
S	Synth (99,5 %)
Na_2CO_3	Vetec (99,5 %)
Carvão ativo	Synth

Na preparação das matrizes TR₂O₂S não dopadas (TR³⁺: La, Gd e Y) assistida por micro-ondas, os óxidos precursores TR₂O₃ foram macerados em um cadinho de porcelana juntamente com enxofre elementar e Na₂CO₃, utilizando acetona para auxiliar a homogeneização. O composto de Na₂CO₃ atua como um fluxo, ou fundente, facilitando a difusão das substâncias durante o tratamento térmico. Para todos os materiais preparados, a proporção empregada foi de 1 TR₂O₃ : 0,25 Na₂CO₃.

A reação de formação dos oxissulfetos a partir dos óxidos de terras raras e enxofre elementar apresenta proporção estequiométrica 1:1, conforme a [Equação 3.1](#)



Na preparação das matrizes La₂O₂S e Gd₂O₂S, a proporção estequiométrica 1 TR₂O₃ : 1 S foi mantida, adicionando-se um excesso de S de 7,5 %-mol. Por outro lado, na síntese da matriz Y₂O₂S, a proporção dos precursores foi de 1 Y₂O₃ : 3 S, evidenciando um grande excesso de enxofre para otimizar a reação.

Após a homogeneização dos reagentes, 0,5 g do precursor resultante foram adicionados a um cadinho de alumina de 5 mL. Este cadinho foi disposto dentro de um cadinho de 50 mL, previamente preenchido com o suscepter de micro-ondas (carvão ativo), de modo que o suscepter envolveu todo o cadinho menor ([Figura 3.1a](#)). Para isolar termicamente o sistema, o conjunto de cadinhos foi tampado e alojado no interior de um bloco de alumina ([Figura 3.1b](#)), que, então, foi inserido no forno de micro-ondas sobre uma manta de lã de vidro ([Figura 3.1c](#)).

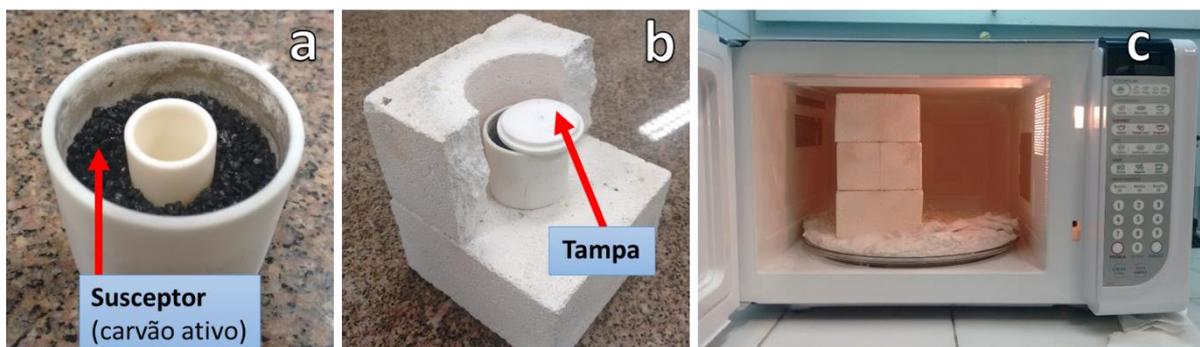


Figura 3.1 a) Disposição dos cadinhos para síntese, contendo o precursor (interno) e o susceptor de micro-ondas (externo); b) Arranjo dos cadinhos no bloco de alumina (isolante térmico); c) Acomodação do sistema no forno de micro-ondas.

No caso dos materiais de oxissulfetos dopados, foi utilizado o mesmo procedimento de preparação das matrizes. Portanto, foram adicionados os íons dopantes Eu^{3+} e Yb^{3+} nas concentrações 0,5 %-mol e os íons co-dopantes Mg^{2+} e $\text{Ti}^{3+/IV}$ nas concentrações 4,5 e 1,5 %-mol, respectivamente, de acordo com a [Tabela 3.2](#).

Tabela 3.2 Porcentagem dos dopantes adicionadas aos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y).

Material	Porcentagem dos dopantes
$\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$	s/ dopagem
$\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	0,5% Eu^{3+}
$\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	0,5% Eu^{3+} 4,5% Mg^{2+} 1,5% $\text{Ti}^{3+/IV}$
$\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$	0,5% Yb^{3+}
$\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	0,5% Yb^{3+} 4,5% Mg^{2+} 1,5% $\text{Ti}^{3+/IV}$

É importante ressaltar que alguns dos materiais, por exemplo, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ também foram preparados em diferentes concentrações do dopante Eu^{3+} (1,0 e 5,0 %). O mesmo foi feito para os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, preparados com 1,0 e 5,0 % do dopante Yb^{3+} . Esse procedimento experimental foi incrementado com o intuito de investigar as propriedades intrínsecas da luminescência em função da concentração do íon ativador.

A programação do micro-ondas para a síntese dos materiais foi feita da seguinte maneira (P: potência): P = 900 W por 10 min + P = 800 W por 15 min, totalizando 25 minutos de tratamento. Após este procedimento, os materiais foram novamente macerados, adicionando-se as mesmas quantidades excedentes de enxofre no primeiro tratamento térmico, e levados ao forno de micro-ondas pela segunda vez, seguindo a mesma programação. A [Figura 3.2](#) apresenta o fluxograma de síntese para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ dopados.

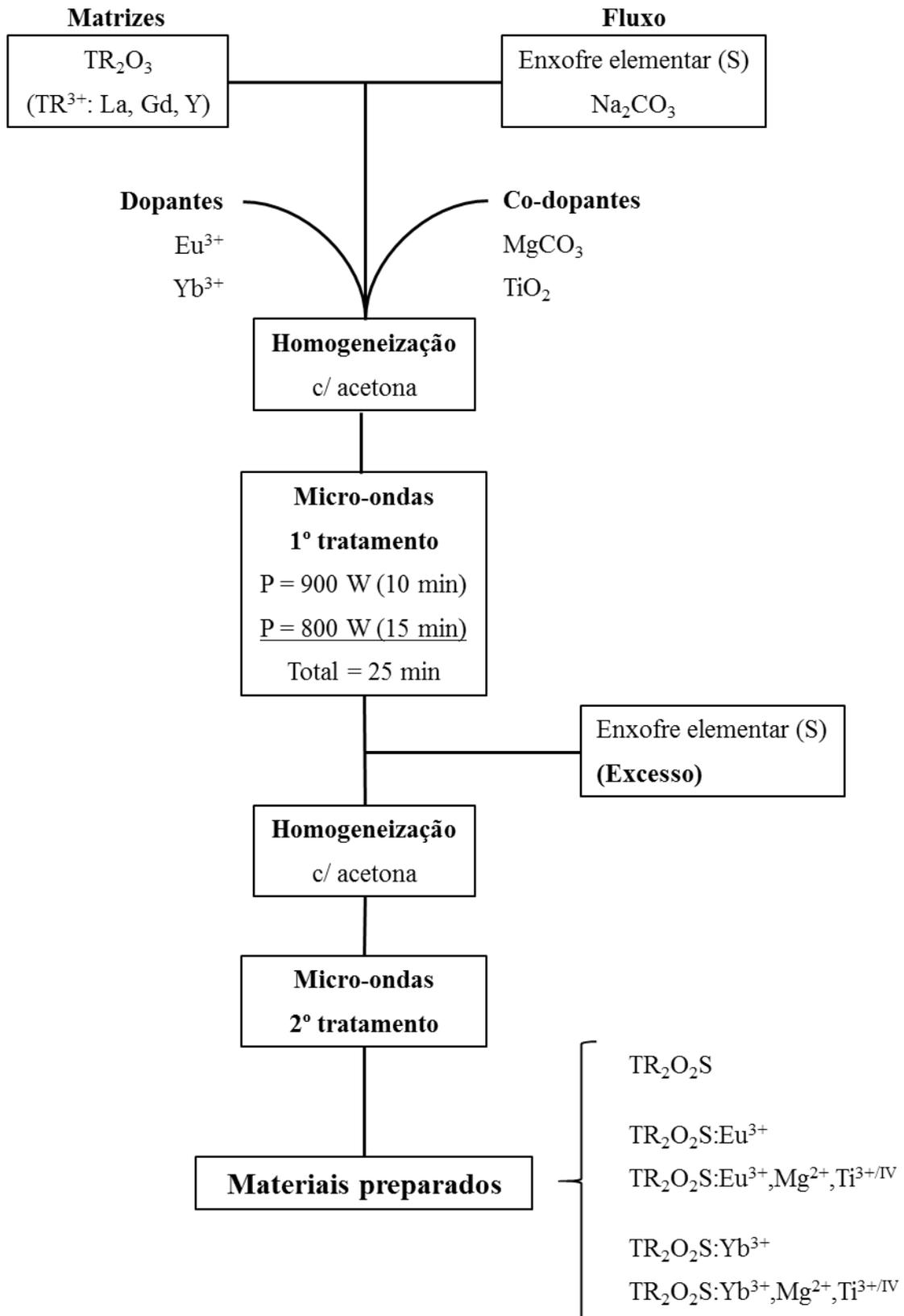


Figura 3.2 Fluxograma de síntese para os materiais TR₂O₂S (TR³⁺: La, Gd e Y) preparados pelo método de síntese assistida por micro-ondas.

3.2 Medidas Instrumentais

3.2.1 Difractometria de Raios X – método do pó (DRX)

Os difratogramas de raios X (método do pó) dos materiais foram registrados através do difratômetro de raios X MINIFLEX-RIGAKU, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA-IPEN). Os difratogramas dos materiais foram registrados na faixa de 2θ de $10\text{--}80^\circ$ com passo $0,05^\circ$, utilizando a radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

O tamanho médio de cristalito dos materiais foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 3.2), onde D (m) é o tamanho médio de cristalito, λ (m) é o comprimento de onda do raio X, β (rad) é a largura a meia altura do pico escolhido (FWHM: *full width at half maximum*) e θ é metade do ângulo 2θ experimental [1,2].

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

$$\beta^2 = \beta_{\text{amostra}}^2 - \beta_{\text{referência}}^2 \quad (3.3)$$

Os ângulos 2θ das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ variam levemente em função do cátion da matriz no plano $hkl = 101$ tais como: $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ($28,5^\circ$), $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ($29,9^\circ$) e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ($30,4^\circ$). O alargamento das reflexões presentes nos difratogramas das amostras é atribuído ao difratômetro. Portanto, foi corrigido usando como referência a largura a meia altura da reflexão em $32,8^\circ$ ($hkl = 200$) do NaCl monocristalino (Equação 3.3).

3.2.2 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 microssonda 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 dispersados em isopropanol, tratados com ultrassom por 30 minutos e, por fim, depositados em porta amostras de carbono (*stubs*) previamente lixados.

3.2.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais foram registrados no espectrômetro FTIR Bomem MB 100, presente na Central Analítica do Instituto de Química da USP, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução espectral 4,0 cm^{-1}), usando pastilhas de KBr.

3.2.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)

A espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X - XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) se baseia no efeito fotoelétrico por raios X, onde um elemento libera um elétron de um orbital interno após a absorção de um fóton com energia na região dos raios X ([Figura 3.3](#)). Um espectro típico XAFS apresenta duas regiões, uma borda de absorção (XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e uma região de oscilações que se estende a energias acima da borda (EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) ([Figura 3.4](#)).

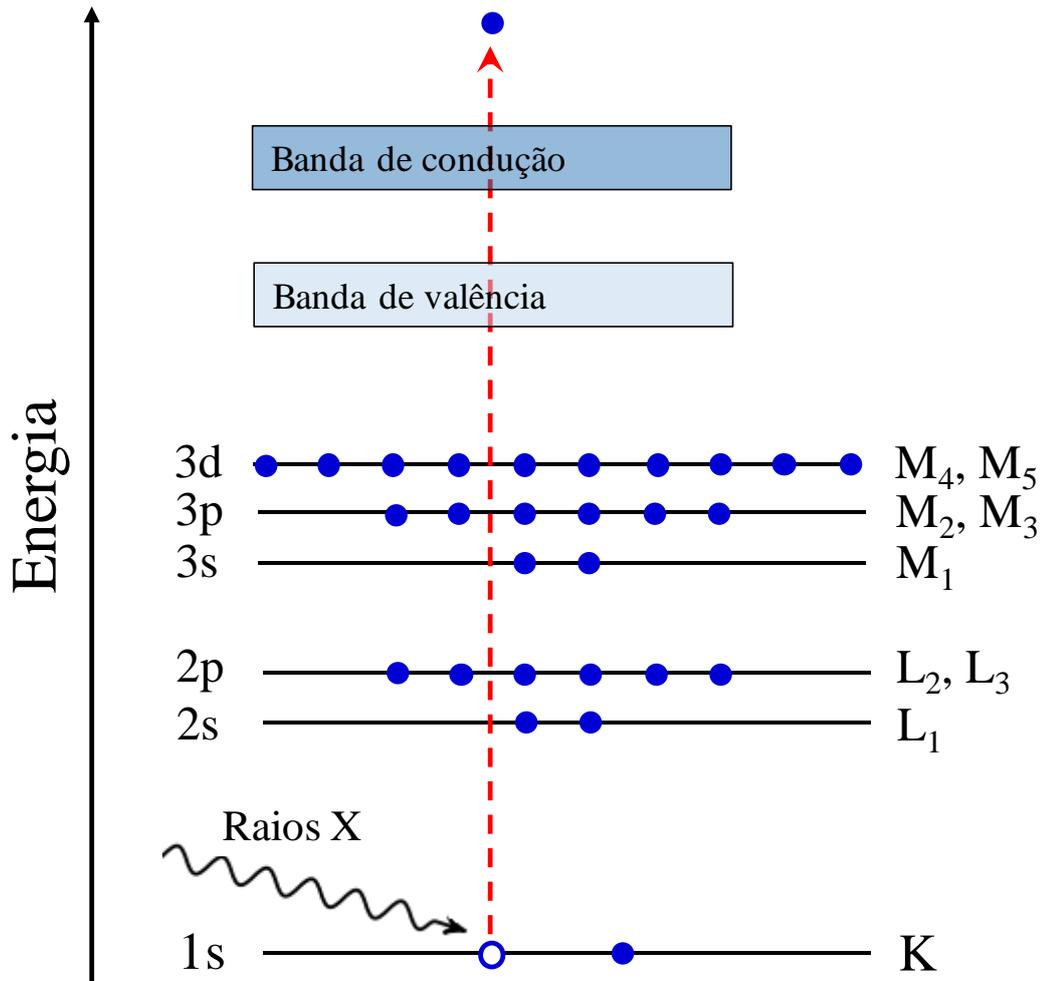


Figura 3.3 Ilustração da absorção de raios X por um elemento, seguida da ejeção de um elétron interno (adaptado da referência [3]).

Neste trabalho foi estudada a região da borda, chamada de Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES). Nessa região espectral, o elétron é ejetado do átomo absorvedor com baixa energia cinética, sendo assim mais sensível a detalhes da estrutura eletrônica, fornecendo informações importantes sobre o estado de oxidação deste elemento. Portanto, consiste em uma poderosa ferramenta para elucidar os diferentes estados de oxidação dos elementos [3].

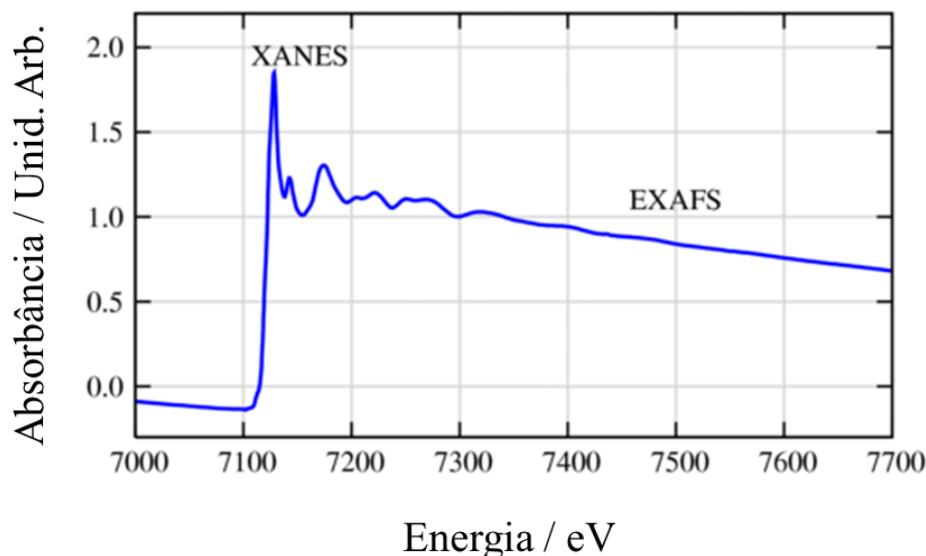


Figura 3.4 Espectro de XAFS para a borda K do Fe para o composto FeO, mostrando as regiões de absorção XANES e EXAFS (adaptado da referência [3]).

As medidas espectrais de XANES para o elemento S das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopadas (TR^{3+} : La, Gd e Y) foram realizadas na linha de luz SXS (*Soft X-ray Spectroscopy*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Os espectros de absorção foram obtidos na região 2460–2500 eV com resolução espectral $\Delta E = 0,45$ eV, usando um monocromador de cristal duplo de Si (111). Foi empregado o sistema de detecção *Total Electron Yield* (*Keithley electrometer, model 6514*). Também foram registrados os espectros XANES dos compostos FeS, S, Na_2SO_3 e CaSO_4 , a fim de obter padrões espectrais para os diferentes estados de oxidação do enxofre (2-, 0, 4+ e 6+, respectivamente).

3.2.5 Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV–Visível

Os espectros de excitação e emissão das matrizes dopadas com o íon Eu^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) e co-dopadas ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$) foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e a baixa temperatura (77 K), usando um espectrofluorímetro SPEX - *Fluorolog 2*. Foi utilizada uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, bem como monocromadores

duplos de excitação e emissão SPEX 1680. Os diagramas de cromaticidade CIE foram determinados a partir dos espectros de emissão com o auxílio do software SpectraLux 2.0 [4].

As curvas de decaimento da luminescência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os materiais dopados com Eu^{3+} foram registradas em um espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon - Fluorolog 3*, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (IQ-UNICAMP). Os materiais foram excitados na banda de absorção atribuída a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} (396 nm), empregando uma lâmpada pulsada de Xenônio de 150 W e, como sistema de detecção, utilizou-se uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ foram registradas no intervalo de 0 a 1500 s, a temperatura ambiente. As amostras foram previamente excitadas na banda de transferência de carga ligante-metal LMCT $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, no período de 5 minutos.

No caso dos materiais dopados com Yb^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$), os espectros de excitação e emissão foram registrados utilizando um espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon - Fluorolog 3*, com lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, monocromadores de excitação e emissão simples (iHR320) e detector *Synapse Horiba Jobin Yvon E2V CCD30* com resolução de 1024x256 pixels. Os dados foram coletados em ângulo de $22,5^\circ$ (*front face*). O decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ foi registrado no intervalo de 0 a 240 s, a temperatura ambiente, com excitação prévia das amostras por 10 minutos.

Vale ressaltar que os espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ foram registrados em função do tempo, no intervalo de 0 a 240 s, excitando as amostras previamente por 2 e 5 minutos, no caso dos materiais dopados com Eu^{3+} , e 10 minutos para os compostos dopados com Yb^{3+} .

3.2.6 Micrografias de fluorescência na região *Vis-NIR*

Com o objetivo de registrar a emissão na região do *NIR*, foram realizadas micrografias de fluorescência do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, usando um microscópio Nikon Eclipse com 10x de magnificação ótica. Um laser YAG:Nd³⁺ ($\lambda = 355 \text{ nm}$) foi utilizado como fonte de excitação. As imagens foram registradas empregando uma câmera Nikon NS-QI1, com tempo de integração ajustado para 4,0 segundos. Os espectros de emissão foram registrados a partir de uma fotomultiplicadora PMT F900, empregando monocromadores de emissão simples e filtros tipo *edge* de 550 e 715 nm. O aparelho procedente da *Edinburgh Instruments* pertence ao Laboratório de Processos Foto-induzidos e Interface do IQ-USP.

3.2.7 Termoluminescência (TL)

A termoluminescência ou luminescência termoestimulada é um processo de emissão de luz que ocorre através do aquecimento de uma amostra após cessada a absorção de energia luminosa. O fenômeno de TL evidencia a presença de energia luminosa armazenada em um material por meio de elétrons ou buracos armadilhados nos defeitos do sistema (ex: vacâncias) [5,6]. De forma geral, a termoluminescência pode ser resumida em três processos (Figura 3.5): 1) absorção de luz, 2) armadilhamento do elétron ou buraco (armazenamento de energia) e 3) emissão de luz após a absorção de energia térmica.

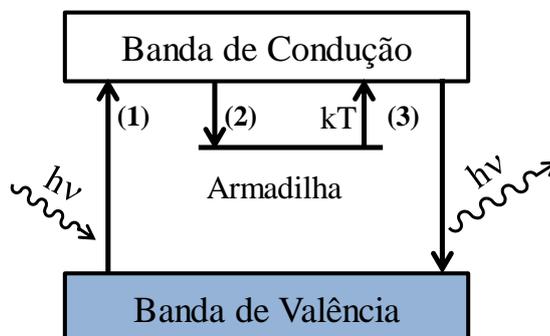


Figura 3.5 Esquema do fenômeno da termoluminescência: 1) absorção de luz, 2) processo de armadilhamento e 3) emissão de luz após a absorção de energia térmica [7].

O esquema de termoluminescência ilustrado na [Figura 3.5](#) pode ser considerado como de cinética de primeira ou segunda ordem. Na cinética de primeira ordem, o elétron ou buraco armadilhado retorna para banda de condução e sofre decaimento radiativo ([equação 3.4](#)). Na cinética de segunda ordem, o elétron ou buraco que retorna para a banda de condução pode decair emitindo luz ou ser novamente armadilhado ([equação 3.5](#)) [6,8].

$$\rho = \tau^{-1} = s e^{(-E/kT)} \quad (3.4)$$

$$\rho' = \tau^{-1} = \frac{s}{N} e^{(-E/kT)} \quad (3.5)$$

Nas [equações 3.4 e 3.5](#), ρ é a probabilidade do elétron ou buraco ser liberado da armadilha (ρ' : probabilidade de segunda ordem), τ é o tempo médio que o elétron ou buraco permanece na armadilha, s é o fator de frequência (em s^{-1}), que fornece informações acerca da facilidade do elétron sair da armadilha, N é a concentração de armadilhas disponíveis com mesma energia, E é a energia da armadilha em relação à banda de condução ou banda de valência, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin [6]. Nota-se que o fenômeno de termoluminescência é controlado pelo termo de distribuição de Boltzmann. Portanto, se a armadilha possui energia $E \gg kT$, o elétron permanecerá armazenado nessa armadilha por um longo período de tempo.

As curvas de termoluminescência dos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ foram obtidas utilizando o sistema *Daybreak TL Reader*, modelo 1100, equipado com uma fotomultiplicadora bialkali EMI 9235QA, contendo filtros Corning 7-59 e Schott BG-39 (em frente à fotomultiplicadora), pertencente ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física da USP (LACIFID). As curvas foram registradas com taxa de aquecimento linear de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 50 a 400 $^\circ\text{C}$, excitando previamente os materiais em 365 nm, por 5 min com uma lâmpada Cole Parmer 6 W. Devido à insensibilidade

da fotomultiplicadora na região do infravermelho próximo, não foi possível obter os dados de TL para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$.

3.2.8 Espectroscopia com radiação síncrotron na região do UV–UV vácuo

Os espectros de excitação das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopadas (TR^{3+} : La, Gd e Y) utilizando radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo foram registrados na faixa de 3,6 a 13,0 eV (~345 a 95 nm), a temperatura ambiente na linha de luz TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. Ressalta-se que 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. KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray powder diffraction procedures*. 2.ed. New York: Wiley, 1959. p. 491.
2. SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 1, p. 751–767, 1976.
3. NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 78, p. 33–74, 2014.
4. SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
5. CARVALHO, J. M. *Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce³⁺ para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido*. 2015, 220f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
6. SUNTA, C.M.; AYTA, W.E.F; CHUBACI J.F.D; WATANABE, S. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence - II. Non-first order kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 1, p. 95–102, 2005.
7. RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. 2012, 208f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
8. CHUNG, K.S.; CHOE, H.S.; LEE, J.I.; KIM, J.L.; CHANG, S.Y. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 115, n. 1–4, p. 345–349, 2005.

Capítulo 4

Caracterização

4.1 Difractometria de Raios X – método do pó (DRX)

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

4.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)

4. CARACTERIZAÇÃO

Com o intuito de obter informações estruturais e morfológicas, os materiais de oxissulfetos de terras raras preparados pelo método de síntese assistida por micro-ondas foram caracterizados pelas técnicas de Difratomia de Raios X – método do pó (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à microsonda de Energia Dispersiva de raios X (EDS), Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES).

4.1 Difratomia de Raios X – método do pó (DRX)

Os difratogramas de raios X das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopadas e dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) (Figura 4.1) indicam que todos os materiais apresentam estrutura cristalina trigonal (grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ N° 164, Z:1, $a = 3.784$ e $c = 6.589$ Å) [1]. Neste grupo cristalino, os íons TR^{3+} ocupam sítios heptacoordenados de simetria local C_{3v} , ligados a 4 átomos de O e 3 átomos de S.

De acordo com difratogramas de raios X (Figura 4.1), os materiais preparados exibem alta pureza cristalográfica, uma vez que não foram observadas impurezas oriundas dos precursores (TR_2O_3 , S, Na_2CO_3), exceto para os materiais de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, que apresentam uma pequena quantidade de Y_2O_3 . A reatividade dos óxidos TR_2O_3 depende dos valores de suas entalpias de formação, que se tornam mais negativas com a diminuição do raio do íon TR^{3+} ($-\Delta H_f^\circ \text{TR}_2\text{O}_3$: La < Gd < Y) [2,3]. O caráter de ácido duro das terras raras aumenta com a diminuição do raio iônico de $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ e, conseqüentemente, as interações TR–O tornam-se mais fortes, ao passo que as interações TR–S tornam-se mais fracas, devido ao caráter mais mole do S^{2-} . Portanto, a facilidade de formação dos oxissulfetos $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ segue a tendência La > Gd > Y > Lu, sendo o $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ muito mais difícil de ser sintetizado.

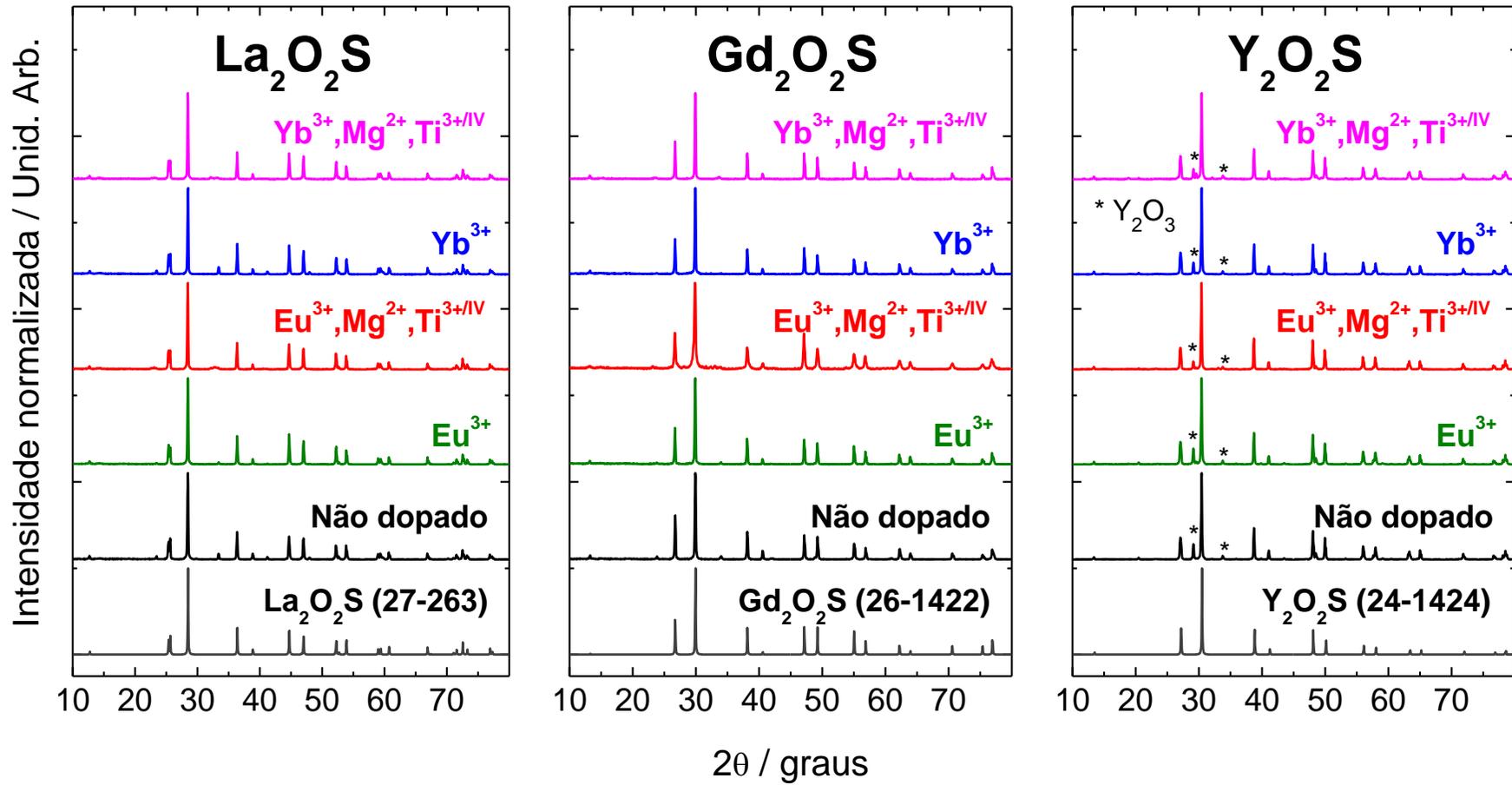


Figura 4.1 Difratoograma de raios X dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopados, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$

Na preparação dos materiais Y_2O_2S foi adicionado um grande excesso de enxofre na proporção 1 Y_2O_3 : 3 S. Mesmo assim, foi observado nos difratogramas de raios X (Figura 4.1) picos de difração de baixa intensidade (29 e 34 °), indicando a presença de uma pequena quantidade de Y_2O_3 no produto final, que pode ser devido a uma porção que não reagiu, ou oriunda da decomposição térmica do próprio Y_2O_2S [4]. Em relação aos fatores entrópicos, a formação dos oxissulfetos TR_2O_2S é igualmente desfavorável para as três matrizes TR^{3+} : La, Gd e Y, ou seja, não influenciam na reatividade relativa entre os óxidos precursores.

As Leis de Hume-Rothery (*Lei de Vegard*) estabelecem uma diferença máxima de 15 % entre os raios do íon dopante e do cátion da matriz para haver uma completa solubilização [5,6]. Desse modo, os dopantes Eu^{3+} e Yb^{3+} alocam-se nos sítios C_{3v} , contudo, a substituição dos íons TR^{3+} pelos co-dopantes Mg^{2+} e $Ti^{3+/IV}$ pode gerar maiores distorções na rede cristalina das matrizes TR_2O_2S , tanto pelas diferenças de raio quanto pela compensação de carga.

Observa-se que os valores de tamanho médio de cristalitos calculados pela equação de Scherrer (Figura 4.2) variam pouco quando são introduzidos os dopantes e co-dopantes, principalmente em relação a matriz La_2O_2S . De forma geral, essa característica está relacionada com a semelhança dos raios iônicos dos íons TR^{3+} das matrizes. Como o raio do La^{3+} é o maior dos demais cátions em questão, a sua substituição pelos íons Eu^{3+} , Yb^{3+} , Mg^{2+} e $Ti^{3+/IV}$ tem um menor efeito na distorção da célula unitária da matriz.

A mesma tendência também é observada para os materiais de Gd_2O_2S , entretanto, o valor calculado do tamanho médio de cristalito para o material $Gd_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ é destoante dos demais. Vale informar que a síntese deste material foi refeita quatro vezes, mesmo assim os seus valores de tamanho de cristalito médio encontram-se sempre na faixa 36–38 nm, indicando uma maior perturbação para este sistema. O comportamento anômalo deste material específico necessita de um estudo mais aprofundado. É observado uma maior variação nos tamanhos dos cristalitos para os materiais de Y_2O_2S em função dos diferentes dopantes, devido

ao menor raio iônico do Y^{3+} . Ademais, pode ser devido a presença de uma pequena quantidade de Y_2O_3 evidenciada pelos dados DRX, que pode influenciar os valores calculados, influenciando maiores distorções na rede cristalina.

Tabela 4.1 Tamanhos médios de cristalito das matrizes TR_2O_2S não-dopadas (TR^{3+} : La, Gd e Y) e dos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+}$, $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$, $TR_2O_2S:Yb^{3+}$ e $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$.

	La_2O_2S	Gd_2O_2S	Y_2O_2S
Não dopado	93	78	78
Eu^{3+}	93	83	68
$Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$	101	36	82
Yb^{3+}	92	81	82
$Yb^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$	101	87	68

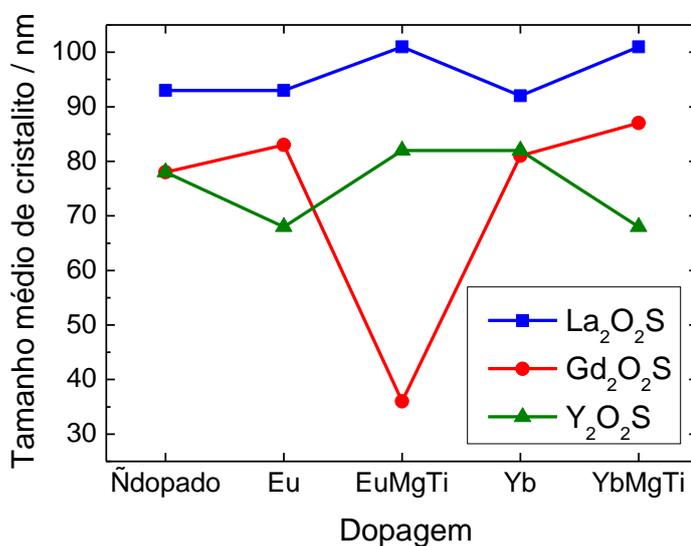


Figura 4.2 Tamanhos médios de cristalito das matrizes em função dos dopantes. Nota-se a pouca variação dos valores, especialmente para os materiais La_2O_2S , e o valor destoante encontrado para o material $Gd_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) foram registradas a fim de averiguar as características morfológicas dos oxissulfetos de terras raras preparados pelo método assistido por micro-ondas (Figura 4.3). Observa-se que as partículas dos materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ são semelhantes, pois apresentam distribuição de tamanho parecida (0,5–2,0 μm) e um certo grau de sinterização.

No material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, os cristais apresentam faces bem definidas e é possível observar partículas com simetria hexagonal, oriundas do sistema cristalino trigonal (grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m}1$). Por outro lado, os cristais referentes ao material $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ apresentam bordas mais arredondadas e um maior grau de sinterização. Os tamanhos relativos de partícula sugerem que existe um crescimento baseado no mecanismo de amadurecimento de Ostwald [7], apesar do curto tempo de síntese em micro-ondas.

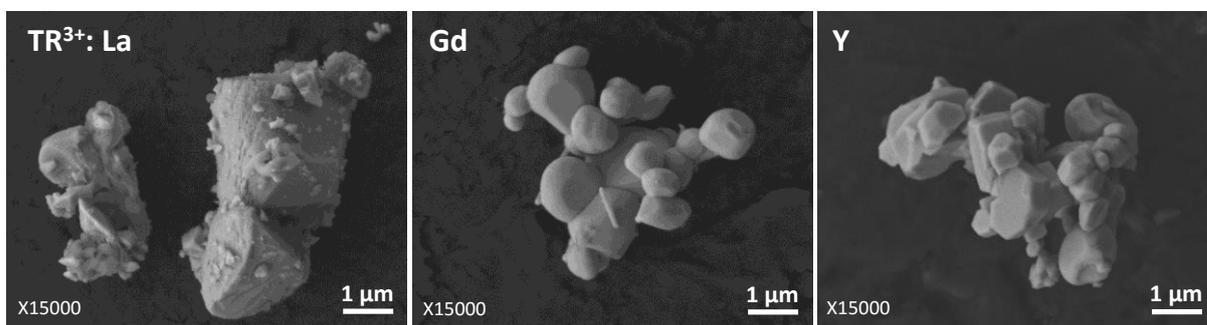


Figura 4.3 Micrografias dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ – TR^{3+} : La (esquerda), Gd (centro) e Y (direita), sob magnificação de X15000.

No caso dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, as partículas apresentam um elevado grau de aglomeração e sinterização, corroborando com a maior reatividade do La_2O_3 em relação aos óxidos Gd_2O_3 e Y_2O_3 . Além do mais, o ponto de fusão do La_2O_3 (2256 °C) é relativamente menor que os pontos de fusão do Gd_2O_3 (2339, °C) e do Y_2O_3 (2436 °C) [3], o que também contribui com os processos de sinterização.

A partir das imagens de MEV dos materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ foram observadas partículas de morfologia cilíndrica e de menor tamanho quando comparadas aos cristais facetados presentes nessas amostras (Figura 4.4). Com estas informações foi possível evidenciar por meio das análises de energia dispersiva de raios X (EDS) (Figura 4.4) que os cristais facetados (“pontos 1”) correspondem à fase oxissulfetos, como esperado. Já os dados de EDS confirmaram que as partículas cilíndricas (“pontos 2”) não apresentam o elemento S, de acordo com a proporção TR:O, sugerindo que consistem de pequenas partículas de óxidos TR_2O_3 . Não é comum partículas de óxidos de terras raras apresentarem morfologia cilíndrica, o que sugere que essas partículas se formaram devido ao tratamento térmico assistido pela radiação micro-ondas, possivelmente pela decomposição dos oxissulfetos formados.

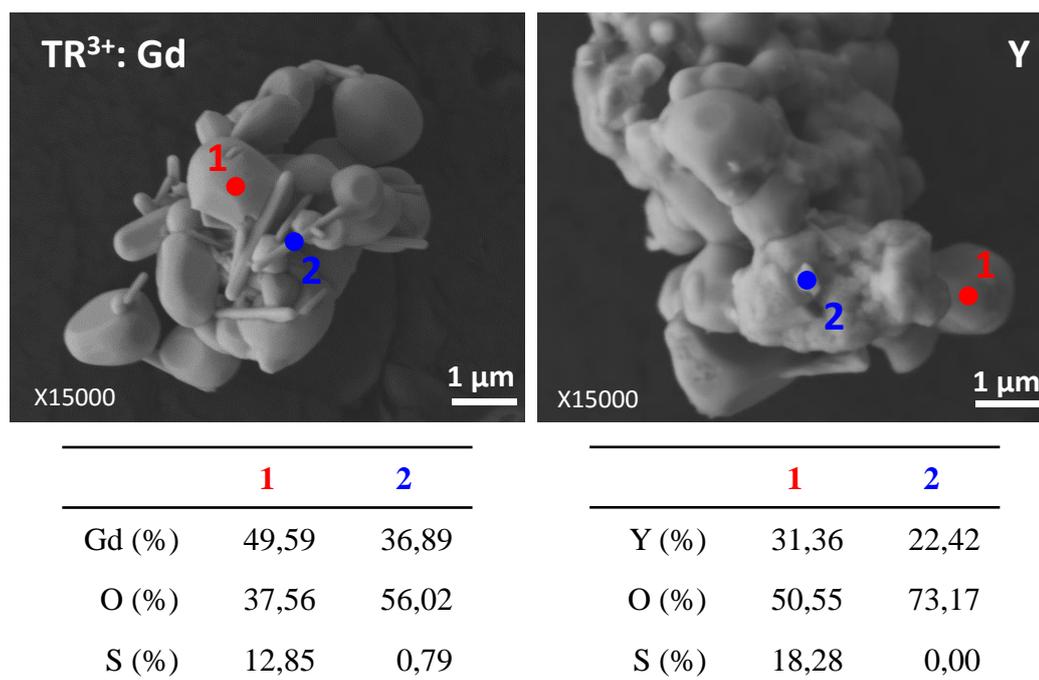


Figura 4.4 Micrografias de EDS dos materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (esquerda) e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (direita), sob magnificação de X15000, apresentando os valores %-mol dos elementos TR (Gd e Y), O e S sob os pontos demarcados.

Apesar da presença destas pequenas impurezas de TR_2O_3 , os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ obtidos apresentam uma dispersão homogênea de partículas, indicando que a metodologia

assistida por micro-ondas é capaz de preparar materiais com alta homogeneidade, devido ao baixo gradiente de temperatura sobre a amostra durante a síntese.

4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Observa-se que os espectros de absorção no infravermelho das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopadas e dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 4.5) são semelhantes entre si, mostrando que a influência do dopante Eu^{3+} é muito pequena. Além da banda de absorção larga relativa ao estiramento O–H ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$), oriunda da umidade da pastilha de KBr, é possível observar bandas de absorção atribuídas aos estiramentos TR–S e TR–O ($400\text{--}520\text{ cm}^{-1}$) [9–11]. A presença dessas bandas de absorção na região de baixa energia indica a efetiva formação das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. Observa-se também o deslocamento dessas bandas para maiores frequências com a diminuição do raio do cátion da matriz do La^{3+} ao Y^{3+} .

As bandas de absorção observáveis em 1635 cm^{-1} em todos os compostos foram atribuídas ao estiramento C=O [12]. Este dado indica a presença de carbonato nas amostras, oriunda tanto da decomposição incompleta do fluxo de Na_2CO_3 empregado, quanto da adsorção de $\text{CO}_{2(\text{g})}$.

As duas bandas de absorção observadas em 1100 e 1190 cm^{-1} estão relacionadas aos modos vibracionais do íon SO_4^{2-} [12,16], o que não era esperado, pois a estrutura dos oxissulfetos não apresenta ligações S–O. Este dado sugere que o elemento S sofreu oxidação após o tratamento térmico assistido por micro-ondas, o que é plausível, visto que os processos de aquecimento dielétrico assistido por micro-ondas para estes materiais não são completamente elucidados. Para investigar os estados de oxidação do S e compreender os processos ocorridos durante a síntese dos materiais, foram realizadas análises espectrais de XANES das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopadas.

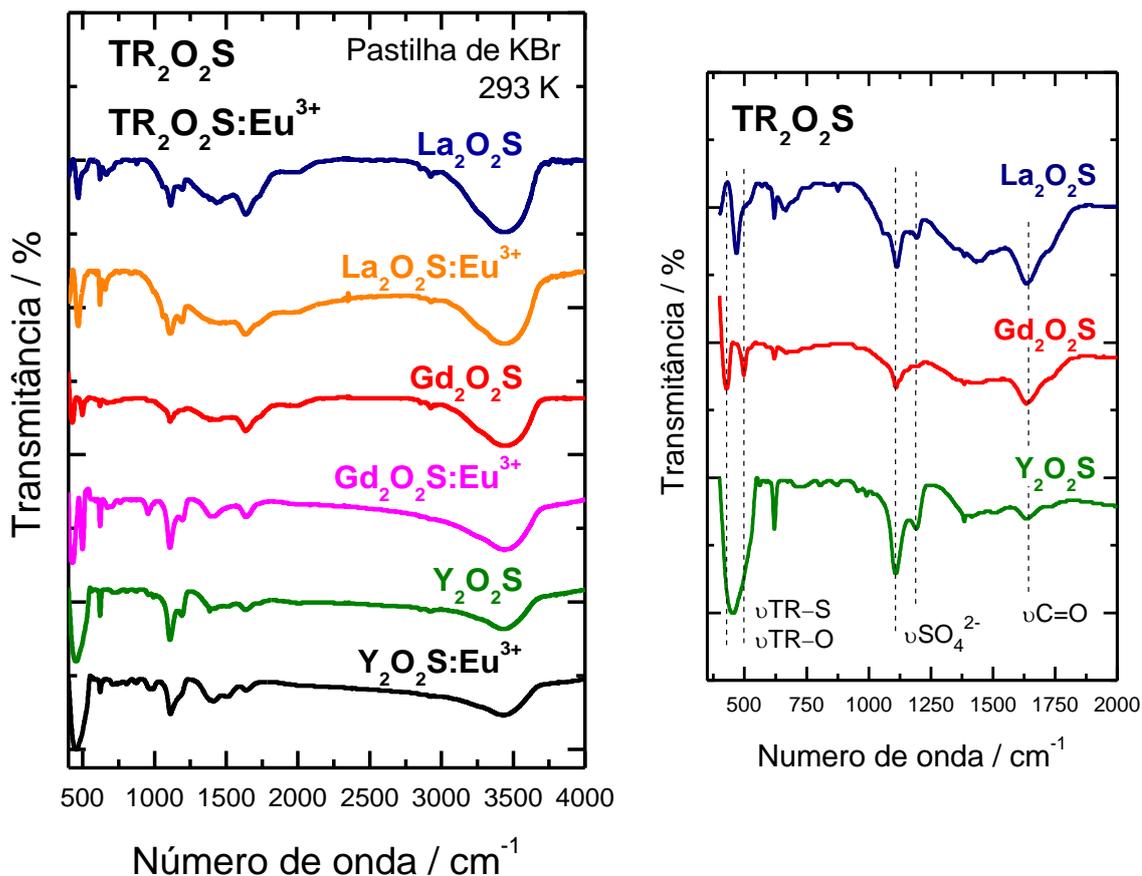


Figura 4.5 Espectros de IV das matrizes TR₂O₂S não dopadas e dos materiais TR₂O₂S:Eu³⁺ (esquerda); detalhe de 400 a 2000 cm⁻¹ para os espectros de IV das matrizes TR₂O₂S não dopadas (direita).

4.4 Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X na região de borda (XANES) utilizando radiação síncrotron é uma técnica poderosa na determinação dos estados de oxidação do enxofre em diferentes ambientes químicos. Sabe-se que quanto maior o estado de oxidação, maior a energia das bordas de absorção K e L_{II,III} do enxofre, por exemplo, a energia da borda-K pode variar de 2470 a 2482 eV desde das espécies sulfetos (S²⁻) até os sulfatos (S^{VI}) [13].

Os perfis espectrais de XANES dos padrões Na₂SO₃, CaSO₄, FeS e S elementar foram ilustrados na Figura 4.6 e estão de acordo com a literatura [13,14].

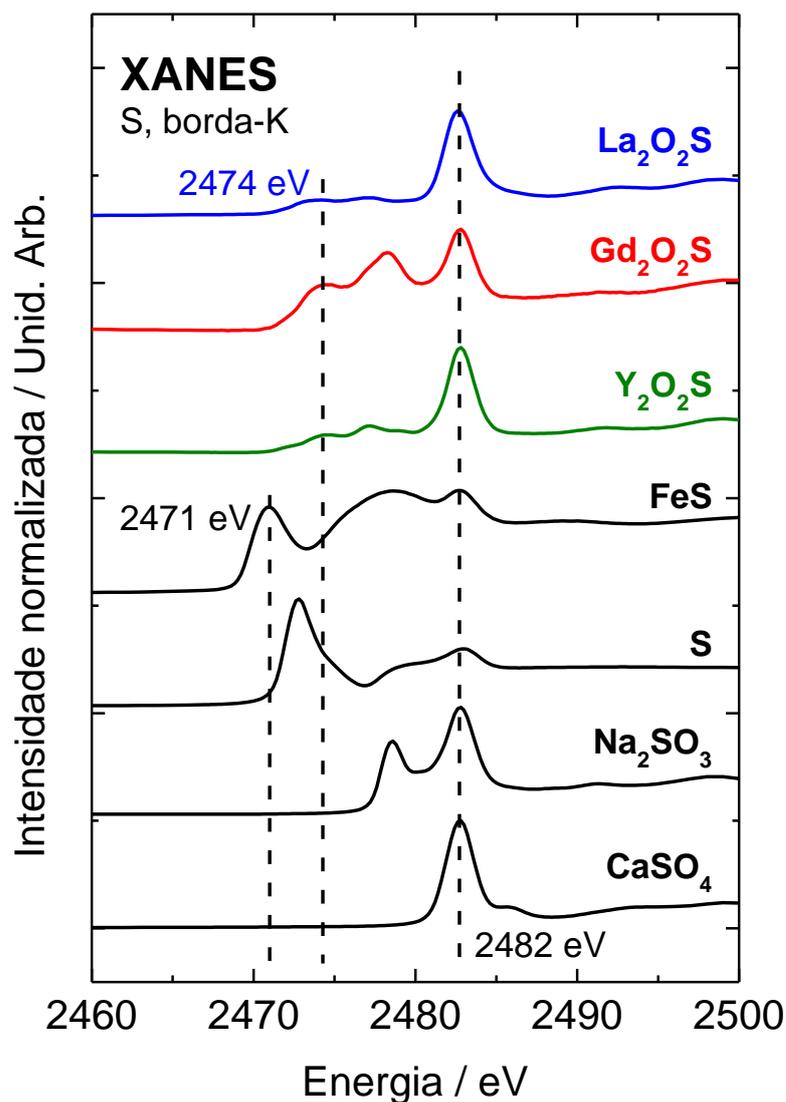


Figura 4.6 Espectros XANES das matrizes TR_2O_2S (TR^{3+} : La, Gd e Y) não dopadas e dos padrões medidos para análise dos estados de oxidação do enxofre.

As matrizes TR_2O_2S apresentam perfis espectrais de XANES semelhantes (Figura 4.6), em especial os compostos La_2O_2S e Y_2O_2S , exibindo duas bandas de absorção de baixa intensidade em 2474 e 2477 eV e uma banda de absorção de maior intensidade em torno de 2482 eV. A banda de absorção localizada em 2474 eV está relacionada à borda-K da espécie S^{2-} , valor um pouco deslocado em relação à borda-K no padrão FeS (2471 eV) (Figura 4.6). Entretanto, sabe-se que a posição de energia da borda-K da espécie S^{2-} está intimamente ligada ao ambiente químico em volta dos íons S^{2-} , podendo variar de 2470 a 2475 eV, consistente com a referência

[14]. O ambiente químico experimentado pelos íons S^{2-} nas matrizes TR_2O_2S e no padrão FeS é bastante distinto devido à natureza dos íons metálicos em questão, de modo que o valor de 2474 eV é coerente para a borda-K dos materiais TR_2O_2S .

A banda de absorção em torno de 2482 eV corresponde à região de absorção da borda-K para o maior estado de oxidação do enxofre (S^{VI}), conforme o espectro XANES do padrão de $CaSO_4$ (Figura 4.6). A presença desta banda de absorção é um indicativo da espécie SO_4^{2-} , sugerindo que as matrizes TR_2O_2S apresentam uma determinada quantidade íons sulfato. Também é possível observar que a banda de absorção para a espécie SO_4^{2-} é menos intensa na matriz Gd_2O_2S quando comparada com as matrizes La_2O_2S e Y_2O_2S , indicando uma menor quantidade de espécies SO_4^{2-} na matriz Gd_2O_2S . Este resultado corrobora com os dados de infravermelho, pois são observadas bandas de absorção IV menos intensas relacionadas aos modos vibracionais νSO_4^{2-} nos materiais de Gd_2O_2S .

A presença de espécies SO_4^{2-} nas matrizes TR_2O_2S se dá pelos processos químicos ocorridos durante a síntese desses materiais. A reação de formação dos oxissulfetos consiste basicamente no aquecimento dielétrico dos precursores TR_2O_3 , S e Na_2CO_3 à altas temperaturas (~ 1500 °C), provocando a redução do enxofre elementar a S^{2-} a partir da atmosfera de $CO_{(g)}$ gerada pela combustão incompleta do susceptor de micro-ondas (carvão ativo). Na temperatura de síntese, o fluxo de Na_2CO_3 promove a difusão das substâncias, favorecendo a formação dos TR_2O_2S . Contudo, de acordo com Machida e colaboradores [15], processos de interconversão $TR_2O_2S/TR_2O_2SO_4$ são passíveis de ocorrer sob altas temperaturas e em função da atmosfera redutora/oxidante. Desse modo, as espécies oxidadas de S, ou SO_4^{2-} , são possivelmente originadas após a formação da fase TR_2O_2S . Além disso, a formação dessas espécies SO_4^{2-} deve ser preferencial na superfície dos materiais, onde há um maior contato com a atmosfera do meio reacional.

A diferença da quantidade de íons SO_4^{2-} observado para as matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) se deve a características intrínsecas destes sistemas. O caráter mais duro do Y^{3+} confere uma menor estabilidade para o $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, visto que as interações Y–S são relativamente mais fracas que as interações La–S e Gd–S. Portanto, a formação das espécies SO_4^{2-} torna-se favorecida sob as altas temperaturas atingidas na síntese. No entanto, a presença de espécies SO_4^{2-} nas matrizes $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ é devida a morfologia das partículas (Figura 4.3). Em vez das partículas do composto $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ apresentarem cristais bem definidos, mostram-se aglomeradas e rugosas, o que deve favorecer os processos de oxidação de superfície. Já a matriz $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ é um ponto intermediário entre os compostos $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, pois apresenta interações Gd–S relativamente fortes e cristais cuja superfícies são bem definidas, dificultando a formação de espécies oxidadas de S.

Referências

1. BETTENTRUP, H.; ESKOLA, K.O.; HÖLSÄ, J.; KOTLOV, A.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M. Luminescence properties of Eu^{3+} and $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$ doped yttrium oxysulfides ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 15, 012085, 2010.
2. PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.
3. ADACHI, G.; IMANAKA, N.; KANG, Z.C. *Binary Rare Earth Oxides*. Kluwer Academic publishers, 2004, 257p.
4. AKILA, R.; JACOB, K.T.; SHUKLA, A.K.; Gibbs energies of formation of rare earth oxysulfides. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 18, p. 163–168, 1987.
5. MISUTANI, U. *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases*. CRC Press, 2010, 356p.
6. VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.
7. KAHLWEIT, M. Ostwald ripening of precipitates. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 5, p. 1–35, 1975.
8. SOVERS, O.J.; YOSHIOKA, T. Fluorescence of Trivalent-Europium-Doped Yttrium Oxysulfide. *The Journal of Chemical Physics*, v. 49, p. 4945–4954, 1968.
9. HIRAI, T.; ORIKOSHI, T. Preparation of yttrium oxysulfide phosphor nanoparticles with infrared-to-green and -blue upconversion emission using an emulsion liquid membrane system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, p. 470–477, 2004.
10. DENG, S.; XUE, Z.; LIU, Y.; LEI, B.; XIAO, Y.; ZHENG, M. Synthesis and characterization of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ hollow nanospheres via a template-free route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 542, p. 207–212, 2012.
11. THIRUMALAI, J.; CHANDRAMOHAN, R.; SEKAR, M.; RAJACHANDRASEKAR, R. Eu^{3+} doped yttrium oxysulfide quantum structures—structural, optical and electronic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 10, p. 455–463, 2008.
12. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 6^a ed, 2009.
13. FLEET, M.E.; LIU, X.; HARMER, S.L.; KING, P.L. Sulfur K-edge XANES spectroscopy: Chemical state and content of sulfur in silicate glasses. *The Canadian Mineralogist*, v. 43, p. 1605–1618, 2005.
14. FLEET, M.E. XANES spectroscopy of sulfur in Earth materials. *The Canadian Mineralogist*, v. 43, p. 1811–1838, 2005.

15. MACHIDA, M.; KAWAMURA, K.; ITO, K.; IKEUE, K. Large-Capacity Oxygen Storage by Lanthanide Oxysulfate/Oxysulfide Systems. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 1487–1492, 2005.
16. PEAK, D.; FORD, R.G.; SPARKS, D.L. An in Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 218, p. 289–299, 1999.

Capítulo 5

Estudo da fotoluminescência

5.1 Materiais dopados com o íon Eu^{3+}

5.2 Materiais dopados com o íon Yb^{3+}

5. ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA

Vale destacar que neste capítulo será reportado o estudo da fotoluminescência “convencional” dos materiais dopados com Eu^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$) e dopados com Yb^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$). Desse modo, o fenômeno da Luminescência Persistente dos materiais em questão será discutido no capítulo 6.

Os níveis de energia dos íons európio e itérbio trivalentes são muito distintos (Figura 5.1). O íon Eu^{3+} ($4f^6$) apresenta 3003 níveis de energia quando submetido ao campo ligante, dos quais os principais são os níveis de menor energia ${}^7F_{0-6}$, onde 7F_0 é estado fundamental, e os níveis emissores ${}^5D_{0-3}$. A principal banda de emissão do íon Eu^{3+} advém da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e a diferença de energia entre os níveis 5D_0 e 7F_2 gira em torno de 16300 cm^{-1} , originando bandas de emissão finas na região do vermelho. Também é possível observar bandas de emissão provenientes dos níveis mais excitados ${}^5D_{1-3}$ e, portanto, a cor de emissão resultante pode ser deslocada para regiões de maior energia [1,2].

Por sua vez, o íon Yb^{3+} ($4f^{13}$) apresenta apenas dois níveis de energia, ${}^2F_{7/2}$ (fundamental) e ${}^2F_{5/2}$ (excitado), cuja diferença de energia é de aproximadamente 10200 cm^{-1} (Figura 5.1), o que origina uma emissão na região do infravermelho próximo (*Near infrared* - *NIR*). Apesar deste íon apresentar apenas dois níveis de energia, pode ser observada mais de uma banda de emissão devido aos desdobramentos dos níveis intraconfiguracionais, gerados pela perturbação do campo ligante.

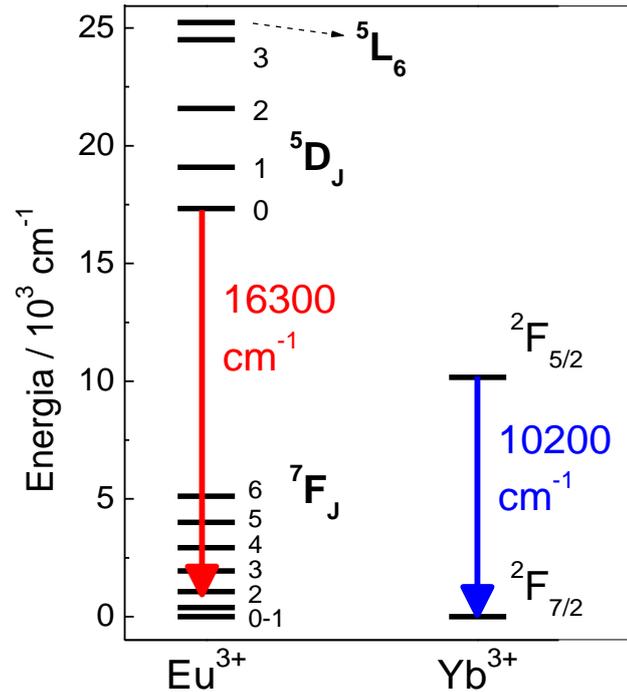


Figura 5.1 Comparação entre as estruturas dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , apresentando os valores de energia aproximados das suas principais bandas de emissão.

Apesar da diferença na estrutura dos níveis de energia das transições 4f–4f dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , os níveis de energia de seus estados fundamentais (${}^7\text{F}_0$ e ${}^2\text{F}_{7/2}$, respectivamente) são bem semelhantes dentro do *band gap* de uma matriz inorgânica [3,4]. Portanto, o estudo da fotoluminescência dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) é importante devido ao íon Eu^{3+} atuar como uma sonda espectroscópica eficiente. Esta característica fotônica auxiliará na elucidação de diversas propriedades sobre a estrutura e simetria dos materiais dopados com Yb^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$).

5.1 Materiais dopados com o íon Eu^{3+}

5.1.1 Espectros de excitação

Na [Figura 5.2](#) estão ilustrados os espectros de excitação dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y), registrados a temperatura ambiente (298 K) e monitorados na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (~627 nm). Os espectros apresentam perfis semelhantes e exibem três bandas de absorção largas sobrepostas, uma de menor intensidade na região de maior energia (250–280 nm) e duas de maior intensidade, localizadas em menor energia (275–420 nm).

As bandas de absorção largas localizadas em maior energia ([Figura 5.2](#)) são atribuídas à absorção das matrizes $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ e encontram-se centradas em 280, 275 e 265 nm, respectivamente [\[5,6\]](#). Os valores de energia encontrados estão em concordância com os dados de *band gap* de 4,4 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$), 4,6 ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) e 4,8 eV ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) reportados nas referências [\[7–9\]](#).

As bandas de absorção largas encontradas na região de menor energia são atribuídas às transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ e $\text{S}^{2-}(3p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$, centradas em 337 ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$), 328 ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$) e 320 nm ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$). Estas bandas estão sobrepostas e deslocam-se para o vermelho com o aumento do raio do cátion da matriz. A influência do campo ligante torna-se maior devido à diminuição das distâncias de ligação TR–O e TR–S. O espectro de excitação do material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ foi deconvoluído na [Figura 5.2](#), apresentando as contribuições das bandas relativas ao *band gap* (264 nm), e às transições LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (290 e 328 nm, respectivamente).

Ademais, é possível notar bandas de absorção finas de baixa intensidade relativas às transições intraconfiguracionais 4f do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$ (396 nm) e $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_J$, sendo $J = 3$ (417 nm), $J = 2$ (466 nm) e $J = 1$ (538 nm). Vale ressaltar que a alta intensidade das bandas

de absorção atribuídas às transições LMCT comparadas às transições 4f–4f do íon Eu^{3+} indicam uma eficiente transferência de energia matriz– Eu^{3+} .

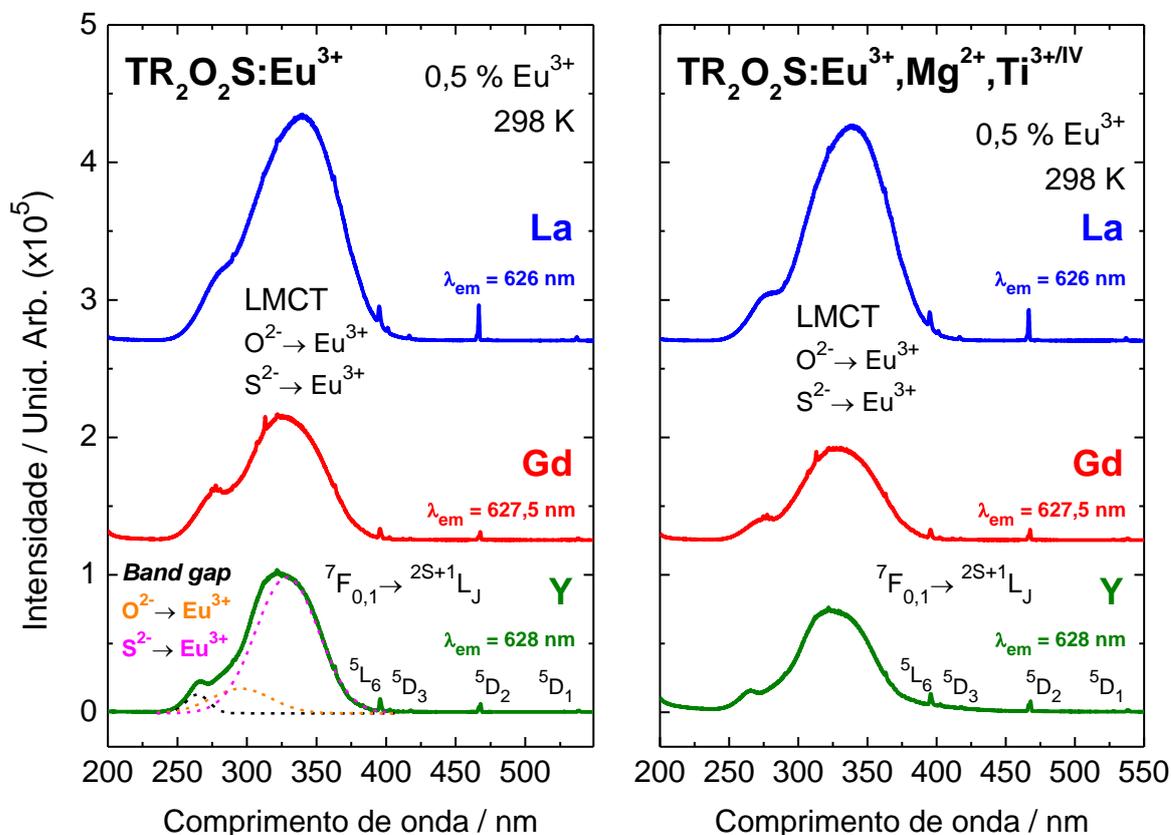


Figura 5.2 Espectros de excitação dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (esquerda) e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (direita) (TR^{3+} : La, Gd, e Y) registrados a temperatura ambiente. As linhas pontilhadas no interior do espectro de excitação do material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ correspondem à deconvolução deste espectro nas curvas relativas ao band gap e às bandas LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Nos materiais co-dopados com Mg^{2+} e $\text{Ti}^{3+/IV}$ também estão presentes as bandas LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ti}^{3+}(3d^1)$ e $\text{S}^{2-}(3p) \rightarrow \text{Ti}^{3+}(3d^1)$, sobrepostas na mesma faixa de energia que as transições LMCT para o íon Eu^{3+} . Nota-se também que a banda de menor energia estende-se até 430 nm para o composto $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, indicando que as transições $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ estão presentes em energias um pouco menores que as transições $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [6].

As bandas de absorção finas observadas em 313 nm nos materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ são atribuídas à transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} [10]. A intensidade desta banda em comparação com as bandas LMCT indica que o processo de transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ também ocorre nestes materiais.

5.1.2 Espectros de emissão

Os espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) registrados 298 K (Figura 5.3) apresentam uma grande quantidade de bandas finas de emissão. As bandas relativas à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} estão localizadas em 626 (15974 cm^{-1}), 627 (15948 cm^{-1}) e 628 nm (15923 cm^{-1}) para os materiais baseados em $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, respectivamente. Estes valores de energia representam um significativo deslocamento dessas bandas de emissão para regiões de menor energia quando comparados com o valor de 613 nm atribuído a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} dopado em matrizes TR_2O_3 [1,10]. O deslocamento para o vermelho sugere um maior grau de covalência das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ em relação aos compostos TR_2O_3 .

Os íons terras raras nas matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ocupam o sítio de simetria C_{3v} heptacoordenado [9,11]. A presença de apenas uma banda centrada em 17112 cm^{-1} nos espectros de emissão, atribuída a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (Figura 5.3), indica que o íon Eu^{3+} ocupa apenas um sítio de simetria. É possível observar que a banda relativa a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, (~627 nm) apresenta maior intensidade do que a banda de emissão atribuída a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~597 nm), indicando que realmente o ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} não possui centro de inversão.

Nota-se que os espectros de emissão dos materiais de diferentes matrizes $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ são bastante semelhantes, porém diferem dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ devido a supressão dos níveis emissores na região espectral de 450 a 550 nm. Isso pode estar relacionado tanto à simetria

local quanto à modos vibracionais das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. Como os raios dos íons Gd^{3+} e Y^{3+} são próximos, as matrizes $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ apresentam simetrias locais e modos vibracionais mais semelhantes entre si. No caso da matriz $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, o maior raio iônico do La^{3+} pode gerar diferentes modos vibracionais, além de uma simetria local mais distinta em torno do íon TR^{3+} . O pequeno deslocamento para o vermelho observado das bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação às diferentes matrizes também é função da diminuição do raio do íon terra rara da matriz: La^{3+} (1,10) > Gd^{3+} (1,00) > Y^{3+} (0,96 Å) para NC = 7 [6,18].

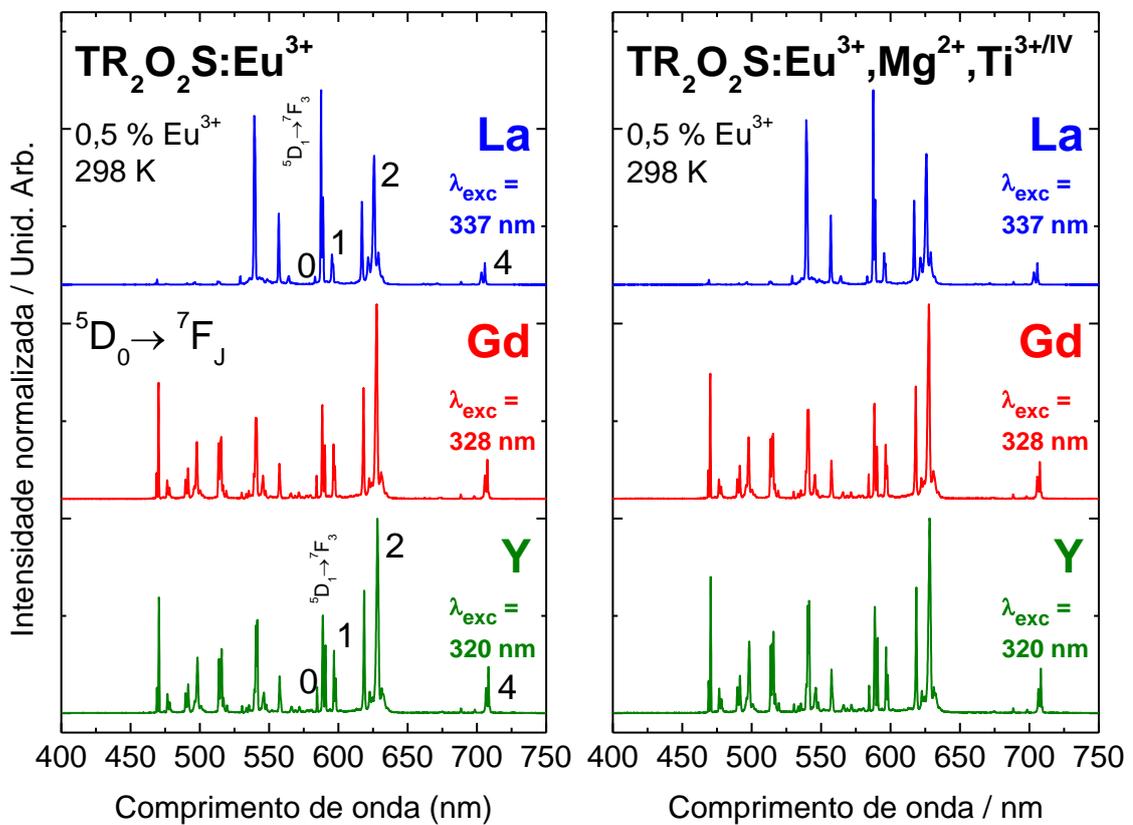


Figura 5.3 Espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (esquerda) e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (direita) registrados a 298 K (TR^{3+} : La, Gd, e Y).

Os espectros de emissão dos materiais (Figura 5.3) apresentam um grande número de bandas finas em toda a faixa do visível (460–710 nm). Nesta figura estão atribuídas as bandas oriundas do principal nível emissor ${}^5\text{D}_0$ para os níveis ${}^7\text{F}_{0-4}$, que se estendem de 584 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$) até 710 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Por outro lado, as bandas de emissão localizadas em maiores energias

são provenientes de decaimentos radiativos dos níveis mais energéticos 5D_1 e 5D_2 do íon Eu^{3+} (Figura 5.3), indicando que as matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ apresentam um baixo acoplamento vibrônico ou baixa energia de fônons [1].

O baixo acoplamento vibrônico das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ é evidenciado a partir dos espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) registrados a baixa temperatura (Figuras 5.4 e 5.5). Os espectros de emissão registrados a 77 K são muito semelhantes aos registrados a 298 K, mostrando que não houveram grandes mudanças nos modos vibracionais das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ com a diminuição de temperatura. Nota-se um aumento de intensidade das bandas provenientes de transições do nível 5D_2 , especialmente nos materiais baseados em $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, além do aparecimento de bandas oriundas do nível 5D_3 , que não são observadas à temperatura ambiente devido à relaxação vibrônica.

Para atribuir as bandas de emissão do íon európio é necessário o cálculo das faixas de energia onde cada transição $^5D_{0-3} \rightarrow ^7F_{0-4}$ pode ocorrer e considerar as regras de seleção caso duas transições distintas ocupem a mesma faixa. Para isso, primeiramente foram determinadas experimentalmente as energias das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$, a partir dos espectros de emissão a 77 K. Em seguida, em posse dos dados de campo cristalino para o íon Eu^{3+} presentes na literatura [12,13], calculou-se a energia das transições $^5D_{0-3} \rightarrow ^7F_{0-4}$ e foi feita a atribuição das bandas presentes nos espectros de emissão (Figuras 5.4 e 5.5). As bandas atribuídas estão de acordo com a referência [17].

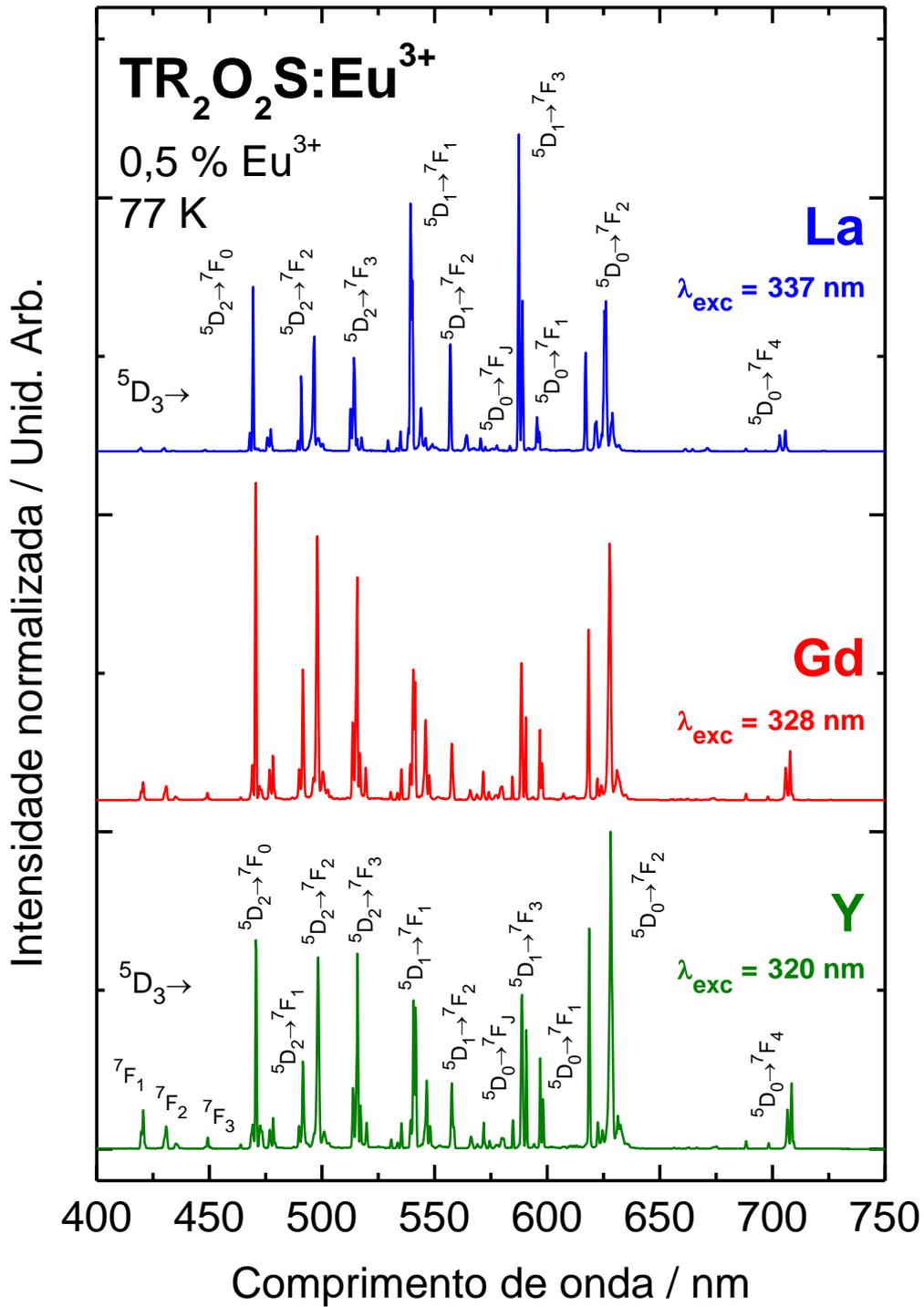


Figura 5.4 Espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ registrados a 77 K (TR^{3+} : La, Gd, e Y), com atribuição das bandas relativas as transições $^5\text{D}_{0-3} \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$.

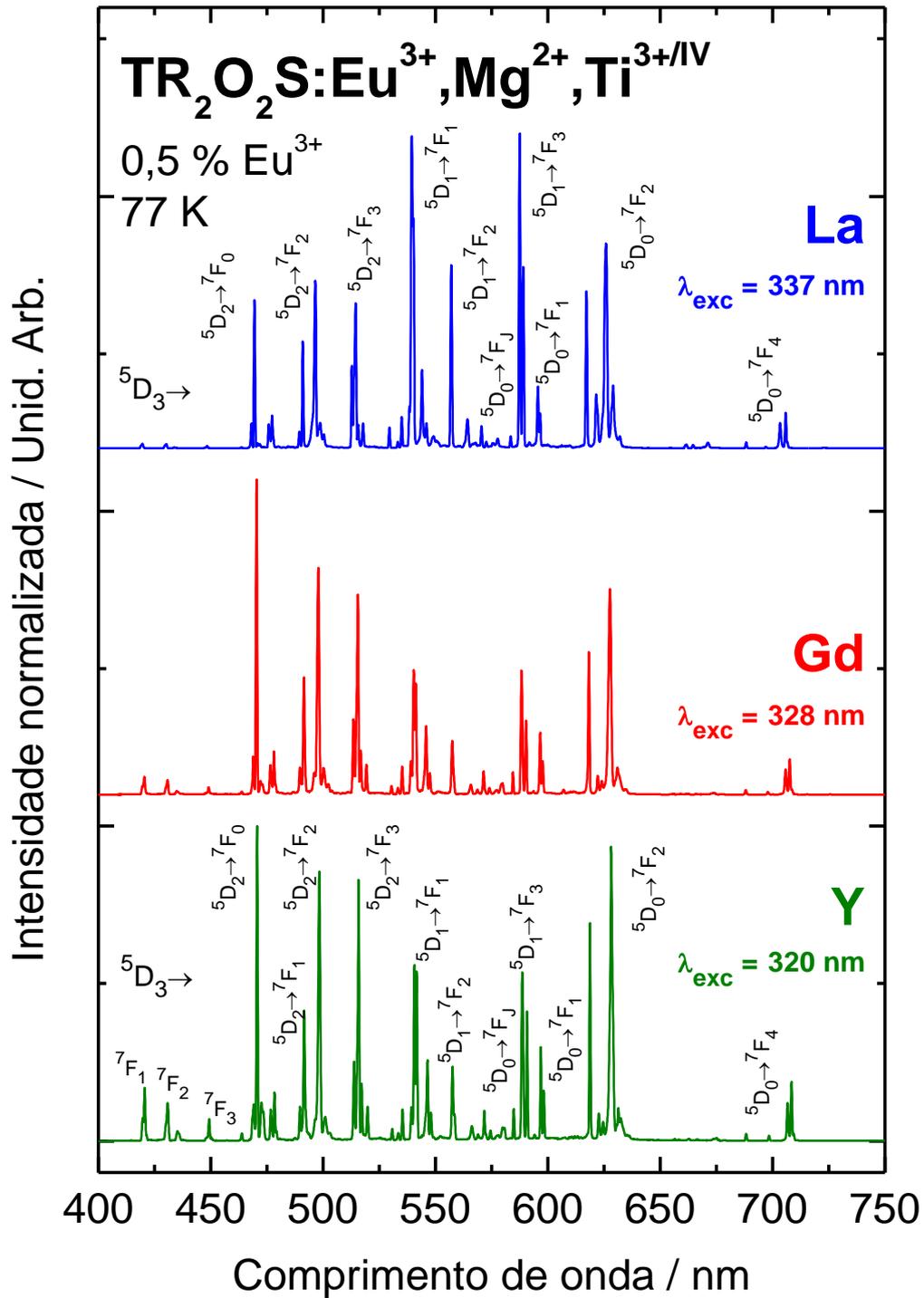


Figura 5.5 Espectros de emissão dos materiais TR₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺,Ti^{3+/IV} registrados a 77 K (TR³⁺: La, Gd, e Y), com atribuição das bandas relativas as transições ⁵D₀₋₃ → ⁷F₀₋₄.

As bandas emissão relativas as transições ${}^5D_{3,2,1,0} \rightarrow {}^7F_{0-4}$ dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ são observadas não só devido à baixa energia de fônons das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$, mas também devido a posição da energia das bandas LMCT largas atribuídas as transições $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, que se encontram acima e próximas dos níveis excitados ${}^5D_{2,3}$ do íon Eu^{3+} , como ilustrado na Figura 5.6.

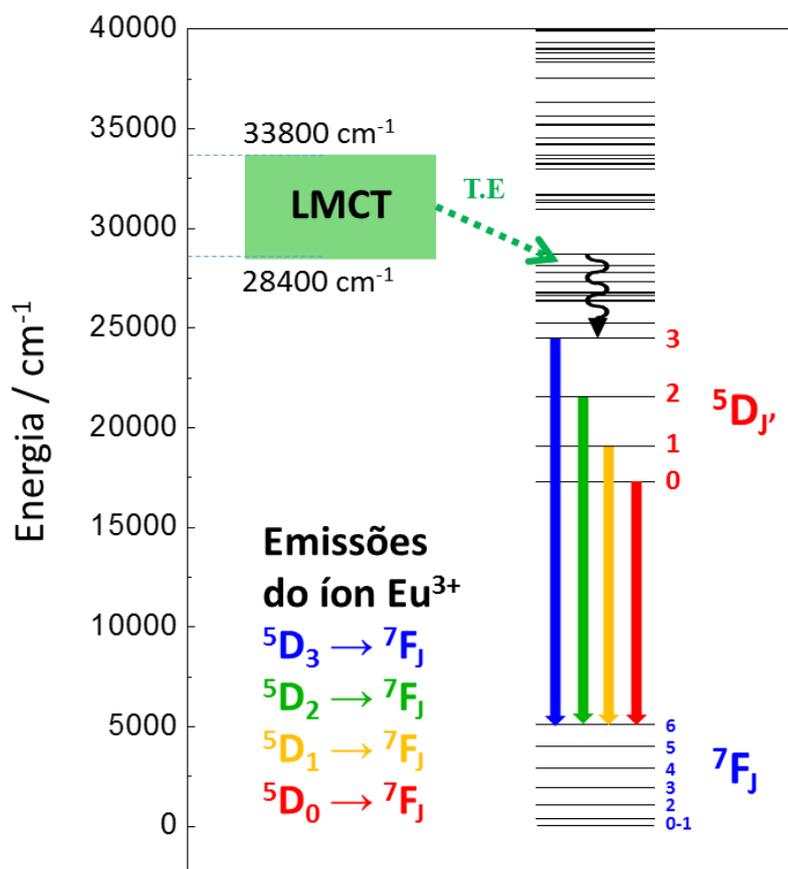


Figura 5.6 Diagrama dos níveis de energia do íon Eu^{3+} e das bandas de transferência de carga LMCT ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), indicando a transferência de energia (T.E) LMCT \rightarrow Eu^{3+} . A faixa de energia da transição LMCT, (28400–33800 cm^{-1}) foi definida a partir da largura a meia altura dessa banda.

5.1.3 Fotoluminescência de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ em função da concentração do dopante Eu^{3+}

Para verificar o efeito da concentração do íon ativador, os materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ foram preparados, além da dopagem de 0,5 %, com concentrações de Eu^{3+} iguais a 1,0 e 5,0 %. Ressalta-se que a concentração dos co-dopantes no material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ foi mantida (4,5 % Mg^{2+} e 1,5 % $\text{Ti}^{3+/IV}$). Os espectros de excitação e emissão dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, dopados com diferentes concentrações de Eu^{3+} , estão apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

Os espectros de excitação e emissão dos materiais dopados com 0,5 e 1,0 % de Eu^{3+} são bastante semelhantes. Com o aumento da concentração de 0,5 para 1,0 %, observa-se nos espectros de excitação um aumento de intensidade das bandas de absorção referentes as transições LMCT em relação à intensidade das bandas 4f–4f do íon Eu^{3+} , indicando uma maior transferência de energia $\text{LMCT} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Além disso, nota-se no espectro de emissão do material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ com 1,0 % de Eu^{3+} (Figura 5.8) uma pequena diminuição nas intensidades das bandas provenientes dos níveis $^5\text{D}_{1,2}$, uma vez que a probabilidade de ocorrer relaxações cruzadas aumenta com o aumento da concentração do íon ativador [1,2].

Por outro lado, os espectros de excitação e emissão dos materiais dopados com 5,0 % de Eu^{3+} são distintos dos materiais com menores concentrações. É observado nos espectros de excitação um deslocamento das bandas LMCT para o vermelho, devido à maior contribuição dos processos de transferência de energia $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Os espectros de emissão apresentam apenas bandas de emissão provenientes do nível $^5\text{D}_0$, pois nesta elevada concentração de Eu^{3+} a probabilidade de ocorrência de relaxações cruzadas torna-se muito alta [2,19]. A banda relativa a transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ está presente mas apresenta baixa intensidade, ao contrário dos materiais dopados com 0,5 e 1,0 % de Eu^{3+} .

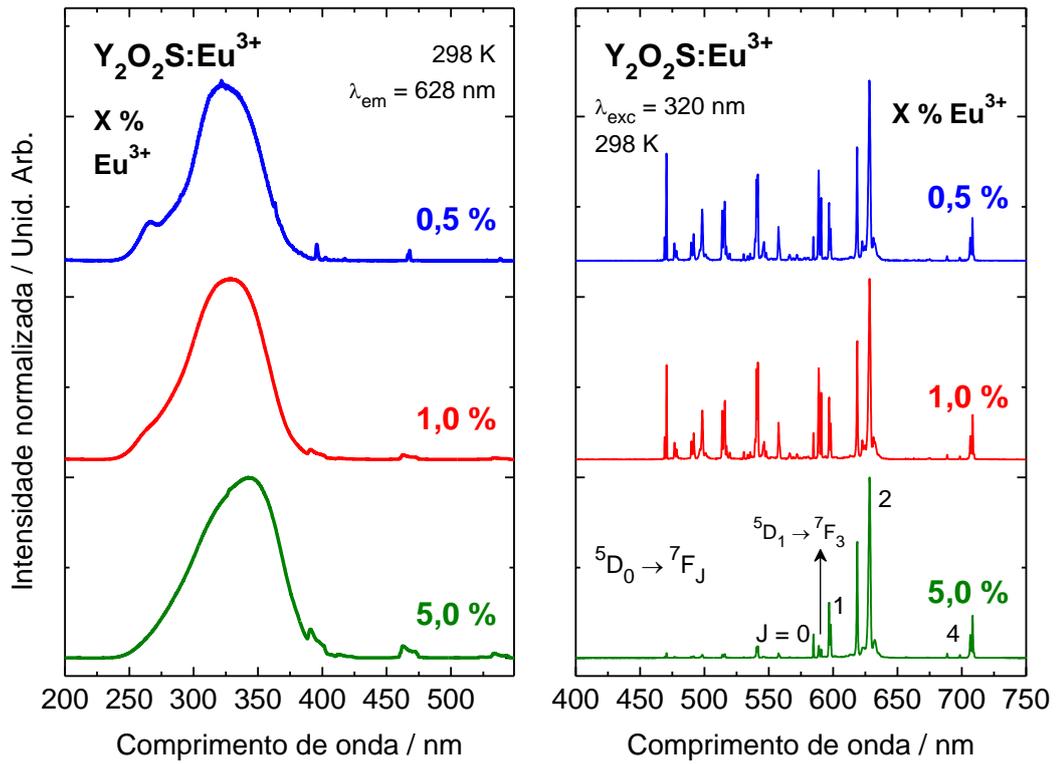


Figura 5.7 Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Eu^{3+} , registrados a 298 K.

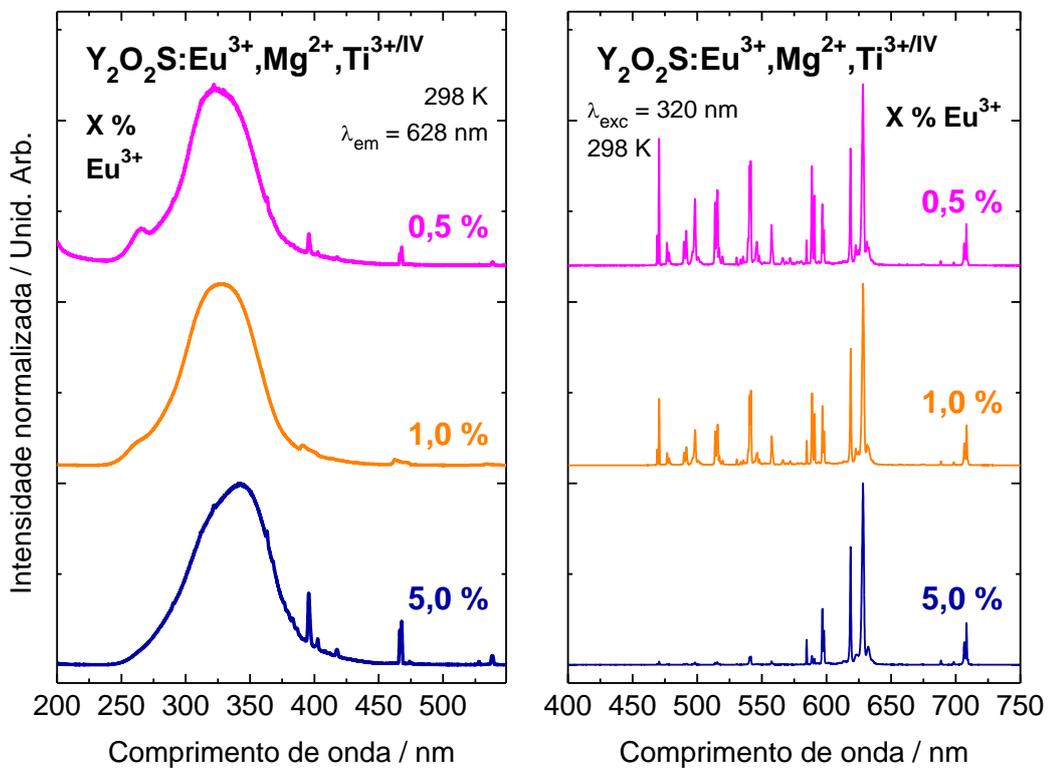


Figura 5.8 Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Eu^{3+} , registrados a 298 K.

5.1.4 Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_λ)

Com base nas equações 1.4, 1.5 e 1.6 do capítulo 1 e nos dados espectrais de emissão, foram determinados os valores dos parâmetros de intensidades experimentais (Ω_2 e Ω_4), das taxas radiativas, não radiativas e totais (A_{rad} , A_{nrad} e A_{tot} , respectivamente), dos tempos de vida de emissão do nível 5D_0 (τ) e, por fim, das eficiências quânticas de emissão do nível 5D_0 (η) para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y).

Os valores dos coeficientes de emissão espontânea A_{0j} foram determinados experimentalmente a partir dos espectros de emissão dos materiais (Figuras 5.3, 5.7 e 5.8), tomando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência devido ao seu caráter de baixa sensibilidade ao ambiente químico [1,2]. Desse modo, o valor do coeficiente de emissão espontânea desta transição (A_{01}), que é sempre próximo de 50 s^{-1} [10], é utilizado como parâmetro para determinar o índice de refração dos materiais preparados. Utilizando o valor de índice de refração $n = 1,5$, os valores de A_{01} calculados para todos os materiais foi cerca de 50 s^{-1} , sendo assim satisfatório o valor de n empregado. Em seguida, foram calculados os valores de A_{00} , A_{02} e A_{04} , determinando-se o valor da taxa radiativa (A_{rad}) para todos os materiais. Os valores de A_{nrad} foram determinados por simples subtração da taxa total ($A_{\text{nrad}} = A_{\text{tot}} - A_{\text{rad}}$), sendo esta obtida a partir dos valores de tempo de vida de emissão do nível 5D_0 (τ).

Os valores de τ foram determinados a partir do ajuste de uma monoexponencial às curvas de decaimento da luminescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . O ajuste monoexponencial mostrou-se mais exato ao biexponencial, o que indica que os íons Eu^{3+} estão alocados em apenas um sítio de simetria, corroborando com os dados da literatura [11]. Na Figura 5.9 estão apresentados os gráficos dos valores de tempo de vida calculados para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) em função dos dopantes (esquerda), e para os materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ em função da concentração de Eu^{3+} (direita).

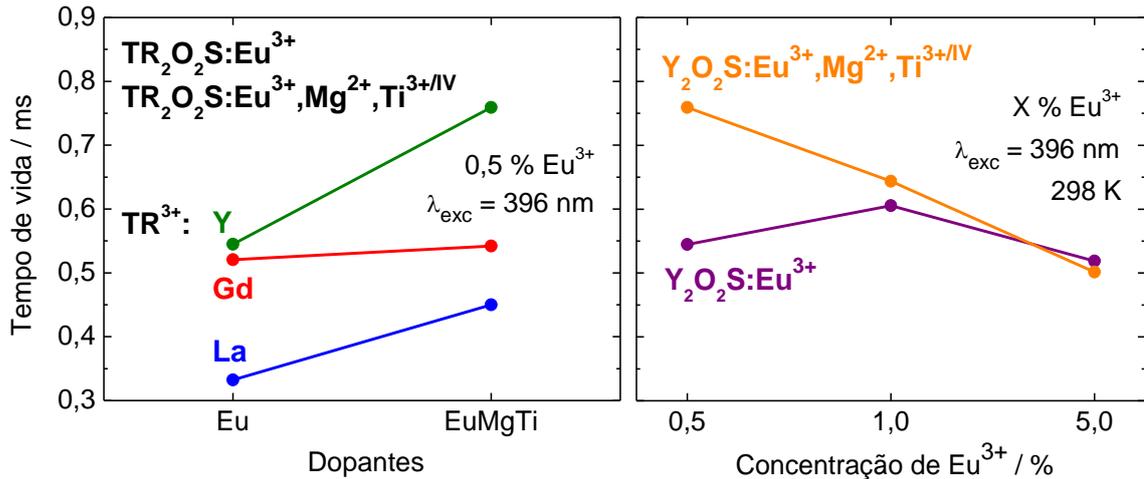


Figura 5.9 Tempos de vida do nível emissor 5D_0 dos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+}$ e $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ em função dos dopantes (esquerda) e dos materiais $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ e $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ em função da concentração de Eu^{3+} (direita).

O tempo de vida de emissão do nível 5D_0 nos materiais preparados aumenta no sentido $La_2O_2S < Gd_2O_2S < Y_2O_2S$, tanto para os materiais sem co-dopantes quanto para os co-dopados. É observado que o tempo de vida de emissão aumenta com a introdução dos co-dopantes Mg^{2+} e $Ti^{3+/IV}$ (Figura 5.9 esquerda). Isso ocorre devido à contribuição não radiativa do íon Ti^{3+} , sugerindo um mecanismo de transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ eficiente. Os maiores valores tempos de vida são observados para os materiais $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ dopado com 1,0 % de Eu^{3+} e $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ dopado com 0,5 e 1,0 % de Eu^{3+} .

Com o aumento da concentração de Eu^{3+} de 0,5 para 1,0 % observa-se que o tempo de vida de emissão do material $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ aumenta e do material $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ diminui (Figura 5.9 direita), indicando que 1,0 % é a quantidade ótima de Eu^{3+} para os materiais $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ sem co-dopantes. Por outro lado, os valores de tempos de vida de emissão são mais baixos nos materiais $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ e $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ quando a concentração de Eu^{3+} é de 5,0 % devido aos processos de relaxação cruzada.

A Tabela 5.1 apresenta os valores calculados dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_2 e Ω_4 , as taxas radiativas, não radiativas e totais (A_{rad} , A_{nr} e A_{tot} , respectivamente), os

tempos de vida de emissão do nível 5D_0 (τ) e as eficiências quânticas de emissão do nível 5D_0 (η) dos materiais dopados com Eu^{3+} .

Tabela 5.1 Parâmetros de intensidades experimentais Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativas (A_{rad}), não radiativas (A_{nrad}) e totais (A_{tot}), tempos de vida (τ) e eficiências quânticas de emissão do nível 5D_0 (η) para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd, e Y).

X % Eu^{3+}	Material	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
0,5	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	18,4	4,5	645	2363	3008	0,332	21
	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	12,9	5,3	494	1427	1921	0,521	26
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	11,7	5,5	464	1372	1836	0,545	25
	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	18,3	4,2	637	1585	2222	0,450	29
	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	11,9	5,0	461	1384	1845	0,542	25
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	12,6	4,6	478	839	1317	0,759	36
1,0	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	13,0	4,5	487	1165	1652	0,605	29
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	13,5	4,2	494	1059	1553	0,644	32
5,0	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	13,2	4,1	485	1442	1928	0,519	25
	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$	12,9	4,0	475	1520	1995	0,501	24

Ao comparar os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) dopados com 0,5 % de Eu^{3+} , nota-se a redução do valor de Ω_2 com a diminuição do raio do cátion da matriz, sugerindo que a diminuição do raio do cátion da matriz aumenta a simetria local em torno do íon Eu^{3+} . Observa-se também que os valores de Ω_2 sofrem um leve aumento quanto maior for a concentração de Eu^{3+} nos materiais baseados em $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, indicando que os sistemas dopados em concentrações mais altas de Eu^{3+} são mais influenciados pelas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon terra rara. [10,14]

O parâmetro Ω_4 é sensível às distâncias de ligação e à polarizabilidade do sistema [2]. É observado que os valores calculados para o parâmetro Ω_4 são semelhantes dentre os materiais e são consideravelmente altos quando comparados à compostos $\text{TR}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [10], indicando o

maior grau de covalência e de polarizabilidade das matrizes de oxissulfetos em relação aos óxidos de terras raras. Os valores de Ω_4 dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ dopados com 0,5 % de Eu^{3+} aumentam com a diminuição do raio do cátion da matriz, mostrando que a covalência das matrizes aumenta no sentido $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} < \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} < \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ [15]. Isso também é visível pelo deslocamento das bandas de emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para o vermelho neste mesmo sentido (Figura 5.3). A introdução dos co-dopantes Mg^{2+} e $\text{Ti}^{3+/IV}$ altera sutilmente as tendências de ambos os parâmetros Ω_2 e Ω_4 , indicando mudanças nos sítios de simetria ocupados pelo Eu^{3+} e no grau covalência das matrizes.

Os valores de eficiências quânticas de emissão do nível $^5\text{D}_0$ (η) para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd, e Y) variam na faixa de 21 a 36 %, (Tabela 5.1), sendo o maior valor de η relacionado ao material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopado com 0,5 % de Eu^{3+} (36 %). É importante ressaltar que, como os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam uma grande quantidade de emissões oriundas dos níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$, o real “rendimento quântico de emissão” destes materiais será superior aos valores calculados, uma vez que η refere-se apenas à eficiência quântica de emissão do nível $^5\text{D}_0$. Essa característica possibilita a aplicação desses materiais como eficientes dispositivos luminescentes.

5.1.5 Diagrama de cromaticidade CIE

A partir do diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*) dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) (Figura 5.10), obtido sob excitação na região de máxima intensidade da banda LMCT de cada material, observa-se que a introdução dos co-dopantes altera muito pouco as coordenadas de emissão para os materiais baseados em $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Nota-se também a maior pureza de cor para os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, pois estes apresentam poucas emissões oriundas do nível excitado de maior energia $^5\text{D}_2$.

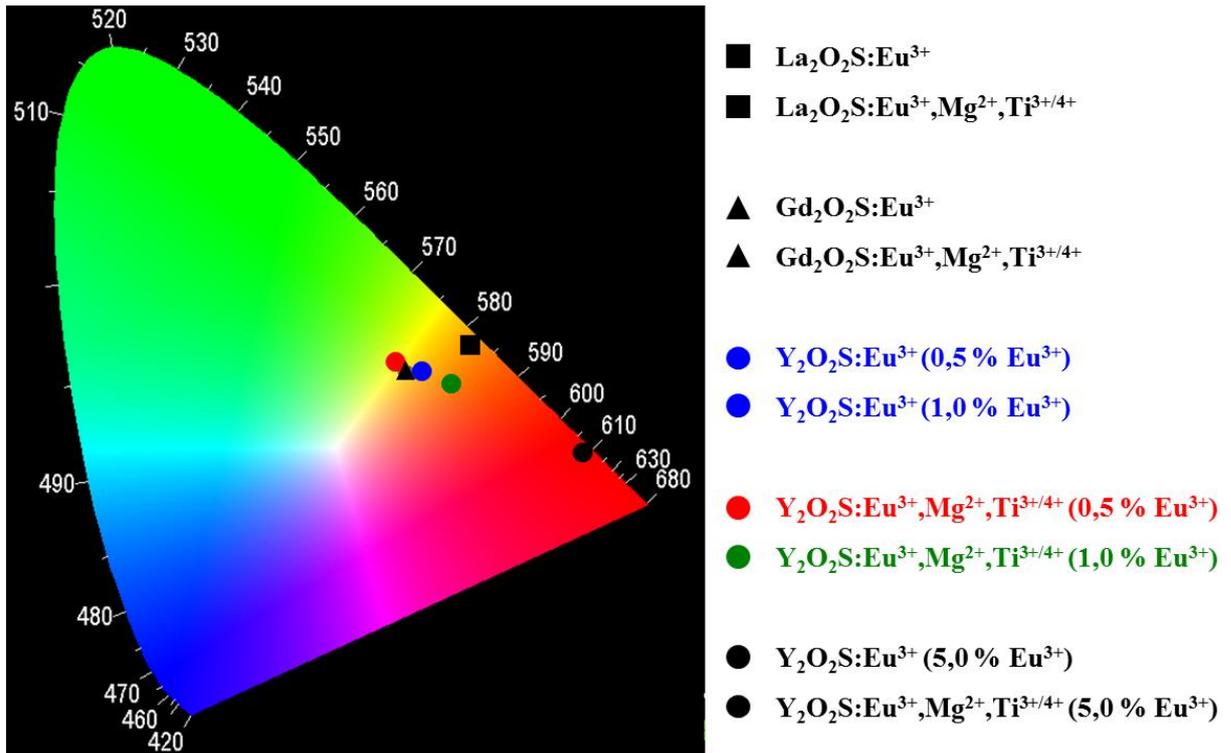


Figura 5.10 Diagrama de cromaticidade dos materiais preparados $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) sob excitação na banda LMCT.

Em relação aos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, a posição do diagrama de cromaticidade é a mesma para as dopagens de 0,5 e 1,0 % de Eu^{3+} , corroborando com os espectros de emissão desses dois materiais, que são praticamente idênticos. Porém, quando os co-dopantes são inseridos as posições no diagrama se afastam, sendo que o material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (1,0 %) é deslocado para a região do vermelho e o $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 %) para o verde. Os materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 5,0 % de Eu^{3+} estão localizados próximo à extremidade vermelha, visto que seus espectros de emissão contém apenas as emissões provenientes no nível emissor $^5\text{D}_0$.

5.2 Materiais dopados com o íon Yb^{3+}

5.2.1 Espectros de excitação

Os espectros de excitação dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) dopados com 0,5 % de Yb^{3+} (Figura 5.11) apresentam as mesmas características que os espectros de excitação dos materiais dopados com o íon Eu^{3+} . Isto é, as bandas de absorção largas localizadas em maior energia (240–280 nm) são referentes ao *band gap* das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$, e as bandas sobrepostas em menor energia (280–360 nm) são atribuídas às transições de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ e $\text{S}^{2-}(3p) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(4f^{13})$. É importante destacar que as bandas relativas às transições LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ encontram-se sobrepostas na mesma região que as bandas de transferência de energia para o íon Yb^{3+} .

Observa-se na Figura 5.11 que a intensidade das bandas relativas às transições LMCT é semelhante em relação à intensidade das bandas de absorção da matriz, mostrando que a transferência de energia para o íon Eu^{3+} é mais eficiente do que para o íon Yb^{3+} . Este resultado é esperado, tendo em vista a posição dos níveis de energia 4f–4f excitados destes íons terras raras. Devido a essa menor intensidade das bandas LMCT, é possível distinguir essas bandas para os materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$. Nesses compostos, as bandas centradas em 290 e 312 nm são atribuídas às transições LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, respectivamente. As bandas de absorção finas observadas em 308 e 313 nm nos materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ são atribuídas às transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$ do íon Gd^{3+} , sugerindo que o processo de transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ também ocorre nestes materiais.

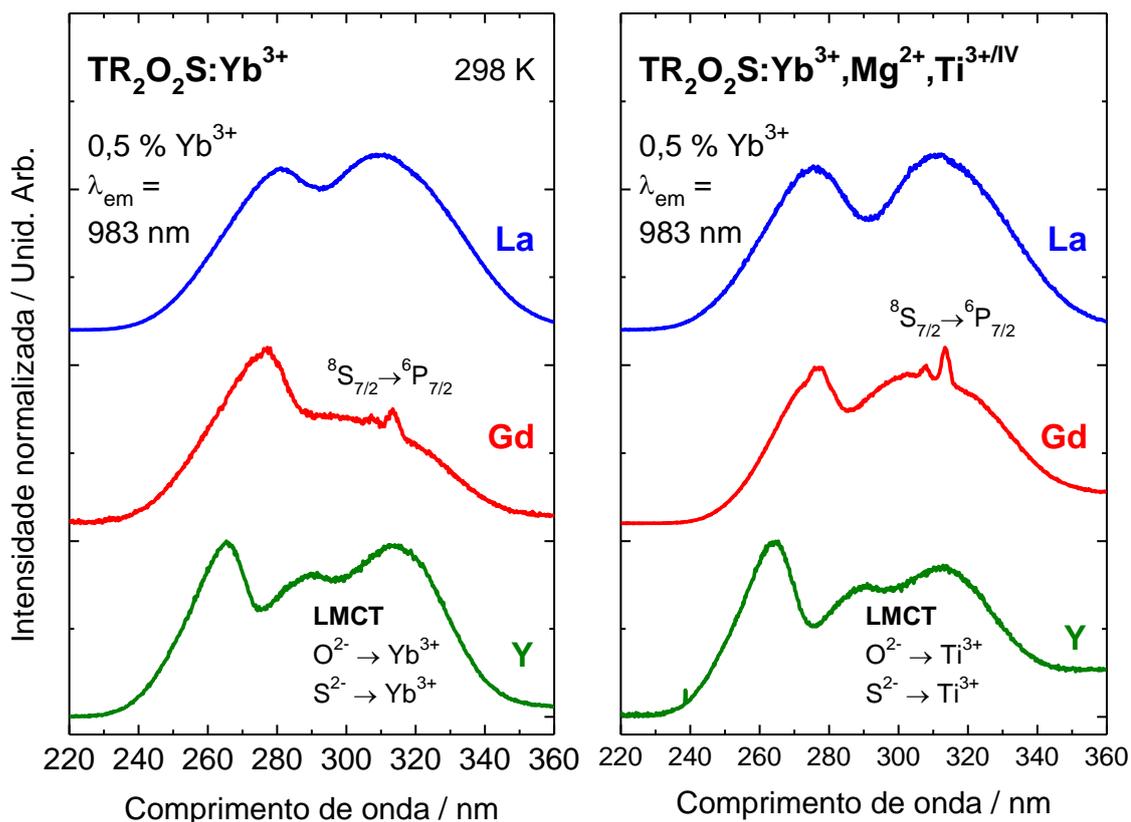


Figura 5.11 Espectros de excitação dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ (esquerda) e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (direita) dopados com 0,5 % de Yb^{3+} (TR^{3+} : La, Gd, e Y).

5.2.2 Espectros de emissão

Os espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) dopados com 0,5 % de Yb^{3+} estão apresentados na [Figura 5.12](#). As duas bandas de emissão finas situadas na região do *NIR*, na faixa 900–1050 nm, são atribuídas a transição intraconfiguracional ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+} . De acordo com as referências [9,11] e com os dados espectrais de emissão para os materiais dopados com Eu^{3+} , o sítio ocupado pelos íons TR^{3+} nas matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ possui simetria C_{3v} . No caso do íon Yb^{3+} , a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ originou duas bandas de emissão devido aos desdobramentos de J (acoplamento spin-órbita) causado pelo campo ligante neste sítio de baixa simetria [16].

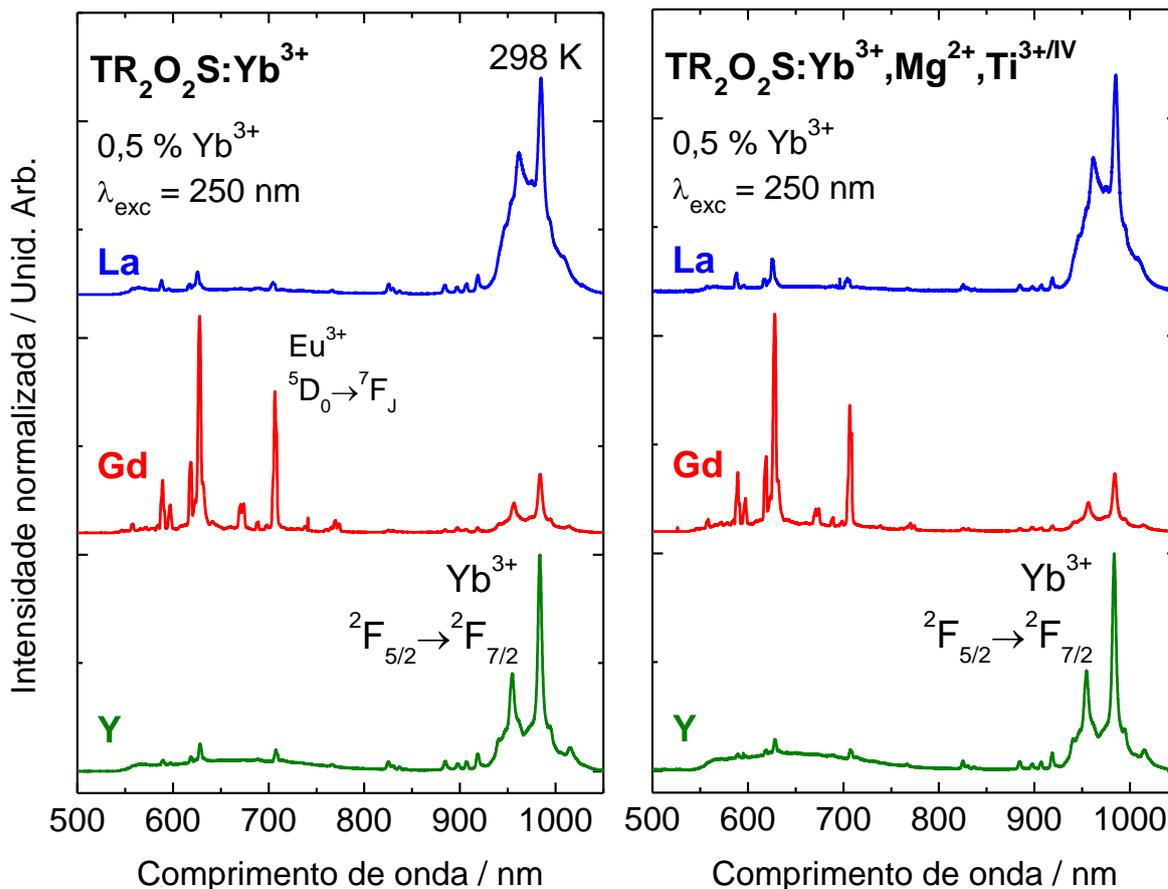


Figura 5.12 Espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ (esquerda) e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (direita) dopados com 0,5 % de Yb^{3+} (TR^{3+} : La, Gd, e Y), apresentando as bandas de emissão relativas às transições ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} .

Também é possível observar bandas de emissão finas presentes na faixa 550–710 nm (Figura 5.12) correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ do íon Eu^{3+} , cuja presença nestes materiais é oriunda de impureza nos reagentes de partida TR_2O_3 . Deve ressaltar que os materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ apresentam a maior quantidade de Eu^{3+} e, também, como a transferência de energia para este íon é mais eficiente do que para os íons Yb^{3+} neste sistema. Ademais, os co-dopantes Mg^{2+} e $\text{Ti}^{3+/IV}$ exercem pouca influência nos espectros de emissão dos materiais dopados com o íon Yb^{3+} , assim como nos materiais dopados com o íon Eu^{3+} .

5.2.3 Fotoluminescência de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ em função da concentração do dopante Yb^{3+}

Os efeitos da concentração do íon Yb^{3+} foram estudados a partir dos espectros de excitação e emissão dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ (Figura 5.13) e $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 5.14) dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Yb^{3+} . Os espectros de emissão são bastante semelhantes e, conforme os resultados anteriores, são pouco influenciados pelos co-dopantes. O aumento da concentração de Yb^{3+} aprimorou a eficiência de transferência de energia para este íon, de modo que as bandas de emissão oriundas das impurezas de Eu^{3+} não foram mais detectadas. Nestes materiais, portanto, não foram detectadas nenhuma emissão na região do visível, apenas as bandas de emissão na região do *NIR* provenientes do íon Yb^{3+} .

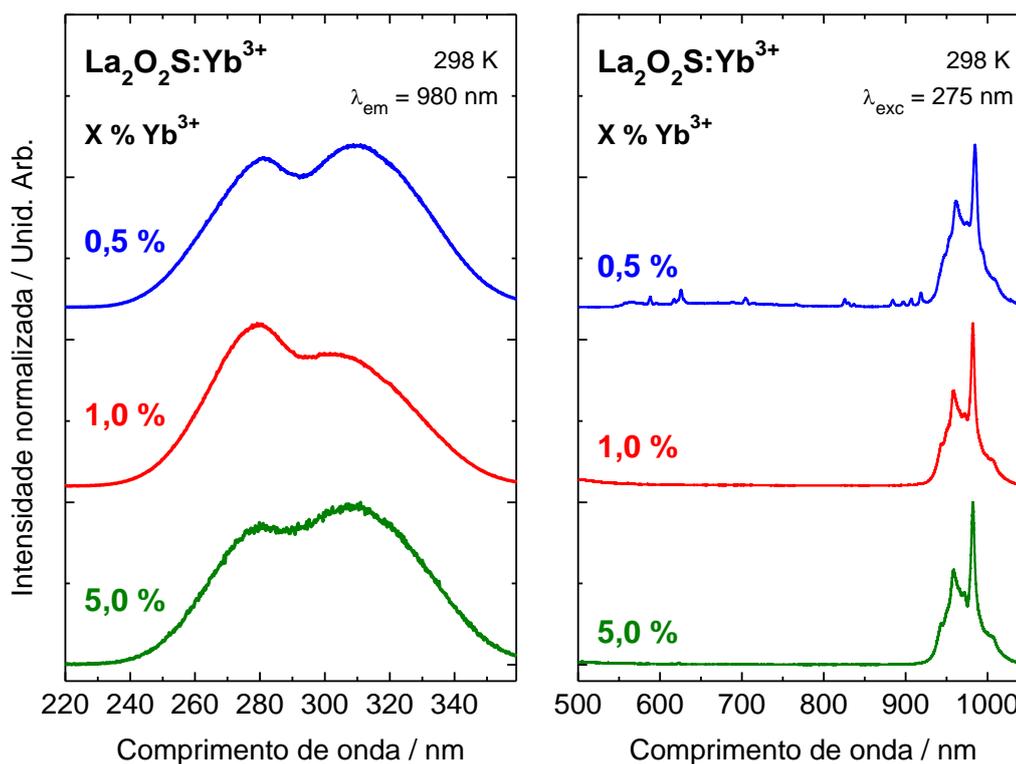


Figura 5.13 Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Yb^{3+} , registrados a 298 K.

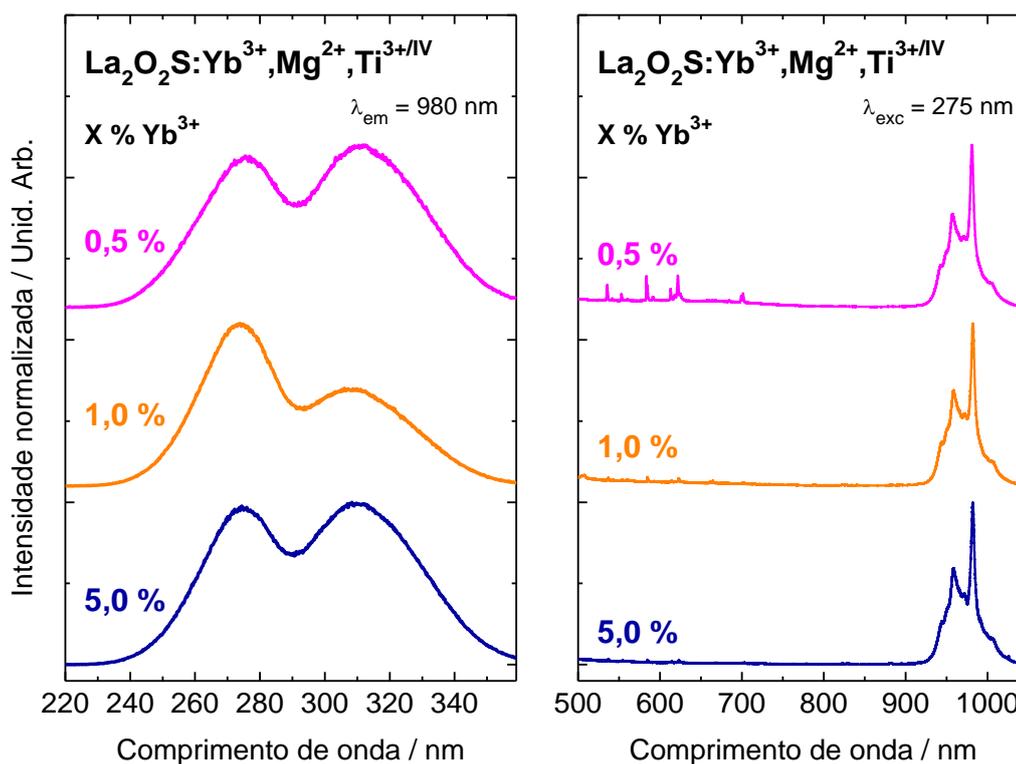


Figura 5.14 Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Yb^{3+} , registrados a 298 K.

5.2.4 Micrografias de fluorescência na região visível–NIR

Afim de visualizar a emissão na região do *NIR*, foram registradas micrografias de fluorescência do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopado com 0,5 % de Yb^{3+} (Figura 5.15), utilizando um microscópio ótico acoplado a uma câmera digital. É imprescindível dizer que as condições experimentais disponíveis para a realização deste ensaio não foram ótimas para adquirir as imagens e os espectros. Primeiramente, o laser de $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ ($\lambda = 355 \text{ nm}$) não consiste em uma boa fonte de excitação, visto que este o comprimento de onda está localizado no fim da banda de excitação do material. Além disso, a sensibilidade da câmera na região de interesse (900–1000 nm) é cinco vezes menor que na região de máxima sensibilidade (~500 nm). Em relação aos espectros registrados, o limite de sensibilidade da fotomultiplicadora disponível é de 950 nm, que corresponde apenas ao início das bandas de emissão no *NIR*

relativas ao íon Yb^{3+} . Entretanto, apesar destas dificuldades experimentais, as imagens foram obtidas com sucesso, através do ajuste do tempo de integração da câmera para 4,0 segundos, e os espectros foram capazes de fornecer as informações necessárias.

As micrografias foram registradas empregando filtros tipo *edge* de 550 (Figura 5.15 esquerda) e 715 nm (Figura 5.15 direita) para analisar a contribuição da luminescência na formação das imagens.

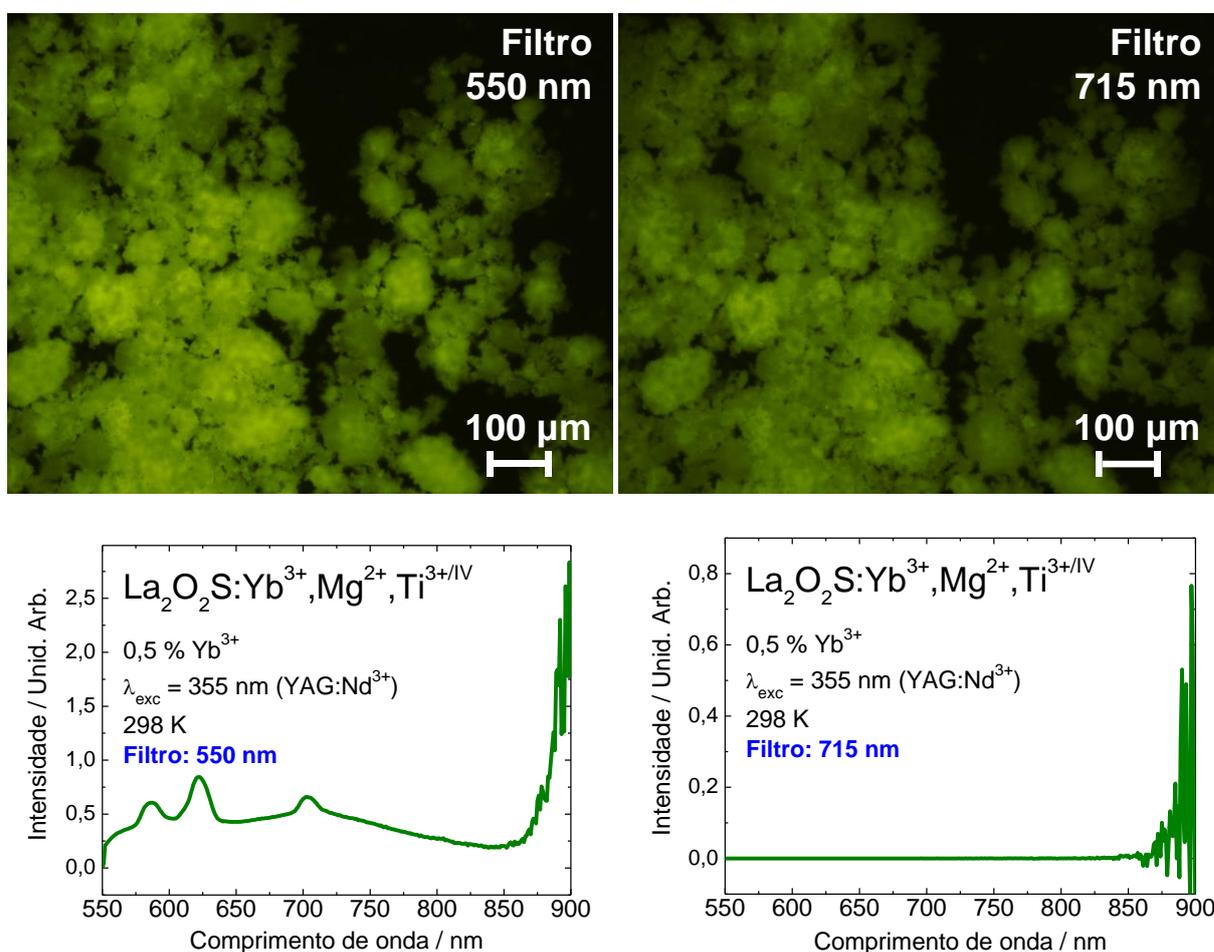


Figura 5.15 Micrografias de fluorescência do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (0,5 % Yb^{3+}) utilizando filtros de 550 (esquerda) e 715 nm (direita). Abaixo de cada imagem segue o espectro registrado pela fotomultiplicadora empregando o filtro em questão.

No caso das imagens obtidas empregando o filtro de 550 nm, o espectro registrado indicou que a imagem é formada principalmente pelas emissões na região do *NIR*, mas há uma contribuição das emissões na faixa do visível, provenientes das impurezas de Eu^{3+} . Ao usar o filtro de 715 nm, o espectro registrado prova que a imagem é formada apenas pela emissão do íon Yb^{3+} . O material apresenta emissão homogênea na região do *NIR*, indicando uma boa formação de fase e uma eficiente transferência de energia para o íon Yb^{3+} . Tentou-se registrar o fenômeno da luminescência persistente deste material ao remover a fonte de excitação, contudo, as condições experimentais disponíveis não foram satisfatórias o suficiente para promover este teste.

Referências

1. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Review*, v. 295, p. 1–45, 2015.
2. 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*. England: John Wiley & Sons, 2009, p. 131–184.
3. DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *Journal of Luminescence*, v. 108, p. 301–305, 2004.
4. RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. 2012, 208f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
5. ZHANG, P.; HONG, Z.; WANG, M.; FANG, X.; QIAN, G.; WANG, Z. Luminescence characterization of a new long afterglow phosphor of single Ti-doped Y₂O₂S. *Journal of Luminescence*, v. 113, p. 89–93, 2005.
6. CARVALHO, J. M. *Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce³⁺ para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido*. 2015, 220f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
7. VALI, R. Electronic, dynamical, and dielectric properties of lanthanum oxysulfide. *Computational Materials Science*, v. 37, p. 300–305, 2006.
8. WANG, F.; CHEN, X.; LIU, D.; YANG, B.; DAI, Y. Experimental and theoretical study of pure and doped crystals: Gd₂O₂S, Gd₂O₂S:Eu³⁺, Gd₂O₂S:Tb³⁺. *Journal of Molecular Structure*, v. 1020, p. 153–159, 2012.
9. MIKAMI, M.; OSHIYAMA, A. First-principles band-structure calculation of yttrium oxysulfide. *Physical Review B*, v. 57, n. 15, p. 8939–8944, 1998.
10. SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; SOUZA, E.R.; KAI, J.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L. Low temperature synthesis and optical properties of the R₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors (R³⁺: Y, Gd and Lu) using TMA complexes as precursors. *Optical Materials*, v. 40, p. 41–48, 2015.
11. SOVERS, O.J.; YOSHIOKA, T. Fluorescence of Trivalent-Europium-Doped Yttrium Oxysulfide. *The Journal of Chemical Physics*, v. 49, p. 4945–4954, 1968.
12. KARBOWIAK, M.; ZYCH, E.; HÖLSÄ, J. Crystal-field analysis of Eu³⁺ in Lu₂O₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. 2169–2181, 2003.
13. ANTIC-FIDANCEV, E.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Crystal field energy levels of Eu³⁺ and Yb³⁺ in the C₂ and S₆ sites of the cubic C-type R₂O₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. 863–876, 2003.

14. TEOTONIO, 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*. 2004, 268f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
15. MOURA JR., R.T.; CARNEIRO NETO, A.N.; LONGO, R.L.; MALTA, O.L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 420–430, 2016.
16. CARATTO, V.; LOCARDI, F.; COSTA, G. A.; MASINI, R.; FASOLI, M.; PANZERI, L.; MARTINI, M.; BOTTINELLI, E.; GIANOTTI, E.; MILETTO, I. NIR persistent luminescence of lanthanide ion-doped rare-earth oxycarbonates: The effect of dopants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, p. 17346–17351, 2014.
17. CHENG, B.-M.; DUAN, C.-K.; TANNER, P.A. Vacuum ultraviolet and visible spectra of Eu^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ and $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{S}$. *Optical Materials*, v. 31, p. 902–903, 2009.
18. SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. SEP1, p. 751–767, 1976.
19. TARELHO, L.V.G. *Estudos espectroscópicos dos processos de transferência de energia relevantes para obtenção de ação laser de hólmio no cristal Er:Tm:Ho:YLF*. 1995, 156f, Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

Capítulo 6

Fenômeno da luminescência persistente

6.1 Luminescência persistente dos materiais dopados com Eu^{3+}

6.2 Luminescência persistente dos materiais dopados com Yb^{3+}

6. FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE

A luminescência persistente é um fenômeno no qual um material emite luz por um longo período de tempo, que pode variar de minutos a várias horas, após cessada a excitação. É um caso especial da luminescência termoestimulada, onde o material armazena energia nas armadilhas e a libera de maneira gradual, principalmente a temperatura ambiente [1,2]. Este fenômeno tem uma dependência direta com a estrutura de defeitos do material, de modo que a intensidade e a duração da luminescência persistente são influenciadas por fatores como: matriz hospedeira, íons dopantes e co-dopantes, método de preparação, energia do *band gap*, dentre outros. O desenvolvimento dos mecanismos de luminescência persistente consiste no estado da arte desta ciência, visto que é essencial para a compreensão das propriedades fotônicas deste fenômeno, além de possibilitar o *design* de novos materiais.

A construção do mecanismo de luminescência persistente de um material demanda das seguintes etapas: *i*) determinação da energia do *band gap* entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) das matrizes, *ii*) da posição dos níveis de energia dos íons dopantes e co-dopantes e *iii*) da energia das armadilhas. Em geral, a energia do *band gap* pode ser determinada por meio das técnicas de espectroscopia UV convencional ou na região do UV vácuo. A posição dos níveis de energia dos íons dopantes e co-dopantes é determinado a partir das bandas de transferência de carga LMCT e dos diagramas de níveis de energia dos metais de transição *d* e do bloco *f*. Os níveis de energia das armadilhas são obtidos por medidas de termoluminescência em relação às bandas de valência (BV) e de condução (BC) [1–3].

Este capítulo apresenta as propriedades da luminescência persistente exibida pelos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y). Os mecanismos de luminescência persistente desenvolvidos para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ foram propostos a partir dos resultados experimentais e dos dados disponíveis na literatura [1,3,4].

6.1 Luminescência persistente dos materiais dopados com Eu^{3+}

6.1.1 Curvas de decaimento da luminescência persistente

A partir das curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) dopados com 0,5 % de Eu^{3+} (Figura 6.1), é observado que o tempo de luminescência persistente é maior para os materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ comparado aos sistemas com íons La^{3+} e Gd^{3+} . A diferença entre estes comportamentos pode estar relacionada com a natureza dos defeitos, que será mais detalhada com base nas curvas de termoluminescência.

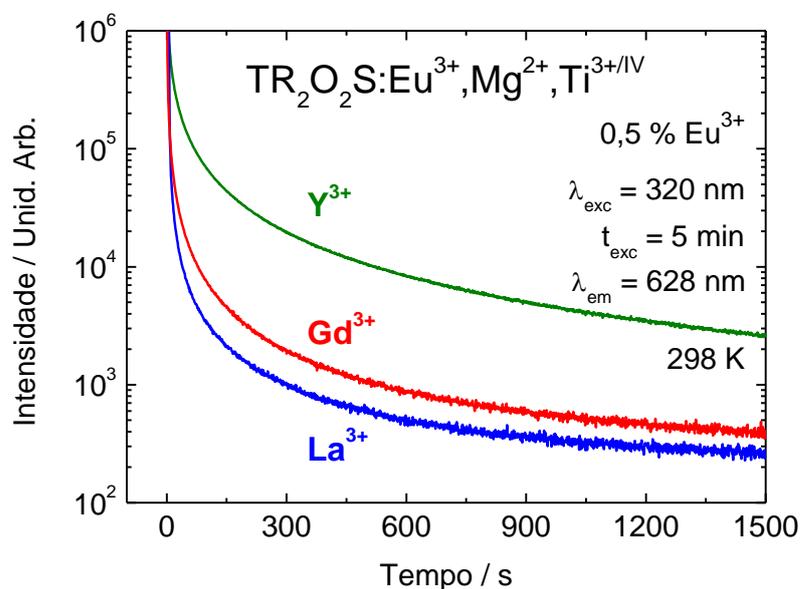


Figura 6.1 Curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5 % de Eu^{3+} (TR^{3+} : La, Gd e Y), registradas em 628 nm, após cessada a excitação em 320 nm por 5 min.

O comportamento da luminescência persistente dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ varia muito pouco com a variação da concentração de Eu^{3+} , conforme as curvas de decaimento dos materiais dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Eu^{3+} (Figura 6.2), indicando que a concentração do íon ativador influencia pouco na luminescência persistente desse sistema.

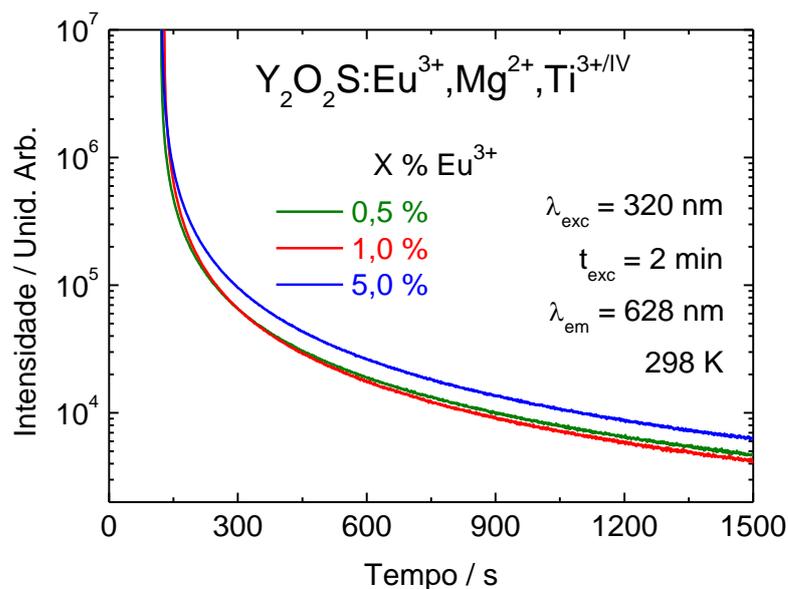


Figura 6.2 Curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais Y₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺,Ti^{3+/IV} dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Eu³⁺, registradas em 628 nm, após cessada a excitação em 320 nm por 2 min.

6.1.2 Espectros de emissão da luminescência persistente

A [Figura 6.3](#) apresenta os espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais Y₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺,Ti^{3+/IV} dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Eu³⁺ ([Figura 6.3](#)). Os materiais foram previamente excitados a 320 nm por 5 minutos, e os espectros de emissão foram registrados nos instantes de tempo iguais a 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 s após remover a excitação sobre os materiais. Observam-se bandas de emissão finas na faixa 580–710 nm, atribuídas às transições ⁵D₀ → ⁷F₀₋₄ do íon Eu³⁺, além de uma banda de emissão larga na faixa espectral de 500 a 800 nm sobreposta às transições 4f–4f do íon Eu³⁺.

Diferentemente dos espectros de emissão convencional destes materiais ([Figuras 5.3 e 5.8](#)), não são observadas as bandas de emissão oriundas dos níveis de maior energia ⁵D_{1,2}. É possível que estes níveis sofram decaimento não radiativo no mecanismo da luminescência persistente destes materiais, devidos aos processos de transferência de energia intramoleculares.

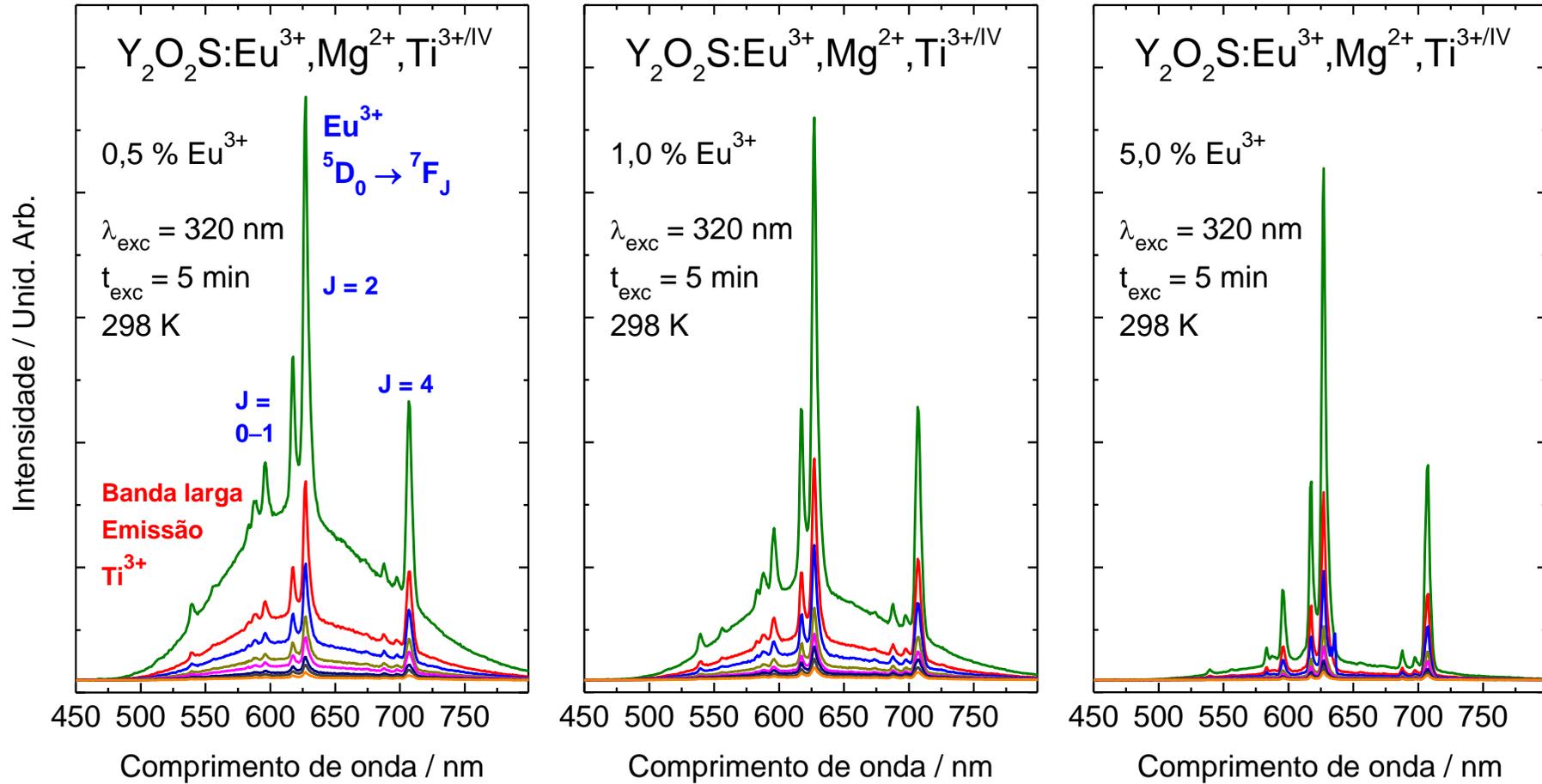


Figura 6.3 Espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Eu^{3+} . Os espectros de emissão foram registrados nos instantes de tempo de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 s após cessada a excitação.

A banda de emissão larga observada nos espectros da [Figura 6.3](#) é atribuída à transição $d-d$ do íon Ti^{3+} [3,5], comprovando a presença de íons titânio trivalentes oriundos da dopagem com TiO_2 . É importante ressaltar que esta banda de emissão do Ti^{3+} é ausente nos espectros de emissão convencional destes materiais ([Figuras 5.3 e 5.8](#)), e este fato ocorre por dois fatores. Primeiramente, os processos de transferência de energia LMCT para o Eu^{3+} ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) são mais eficientes do que a transferência de energia LMCT para o Ti^{3+} ($O^{2-} \rightarrow Ti^{3+}$ e $S^{2-} \rightarrow Ti^{3+}$).

O outro fator consiste no processo de transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ observado nos materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$, uma vez que, conforme discutido no capítulo 5, o tempo de vida de emissão desses materiais é maior que o dos materiais sem co-dopantes. Durante a excitação, as armadilhas encontram-se preenchidas, e a energia fornecida pela excitação garante uma transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ eficiente. Ao remover a excitação, a fonte de energia do sistema consiste basicamente nos elétrons armadilhados próximos à BC, que ao retornarem aos estados excitados do Ti^{3+} podem gerar a emissão ou transferir energia para o Eu^{3+} , o que gera uma luminescência persistente composta tanto pelas bandas de emissão finas do íon Eu^{3+} quanto pela banda larga de emissão do íon Ti^{3+} . A diminuição da intensidade das bandas de emissão do Ti^{3+} com o aumento da concentração de Eu^{3+} ([Figura 6.3](#)) também é um indicativo do processo de transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, pois o processo de transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ torna-se mais favorecido com o aumento da quantidade de Eu^{3+} .

A presença da banda do Ti^{3+} e a ausência das bandas de emissão ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} desloca a cor de emissão para regiões de menores energias, de modo que a cor emitida pela luminescência persistente é mais avermelhada que a cor da emissão oriunda da excitação direta destes materiais ([Figura 6.4](#)). Nota-se também que a intensidade da emissão não varia muito com a concentração de Eu^{3+} ([Figura 6.4](#)), corroborando com as curvas de decaimento da luminescência persistente para esses materiais ([Figura 6.2](#)).

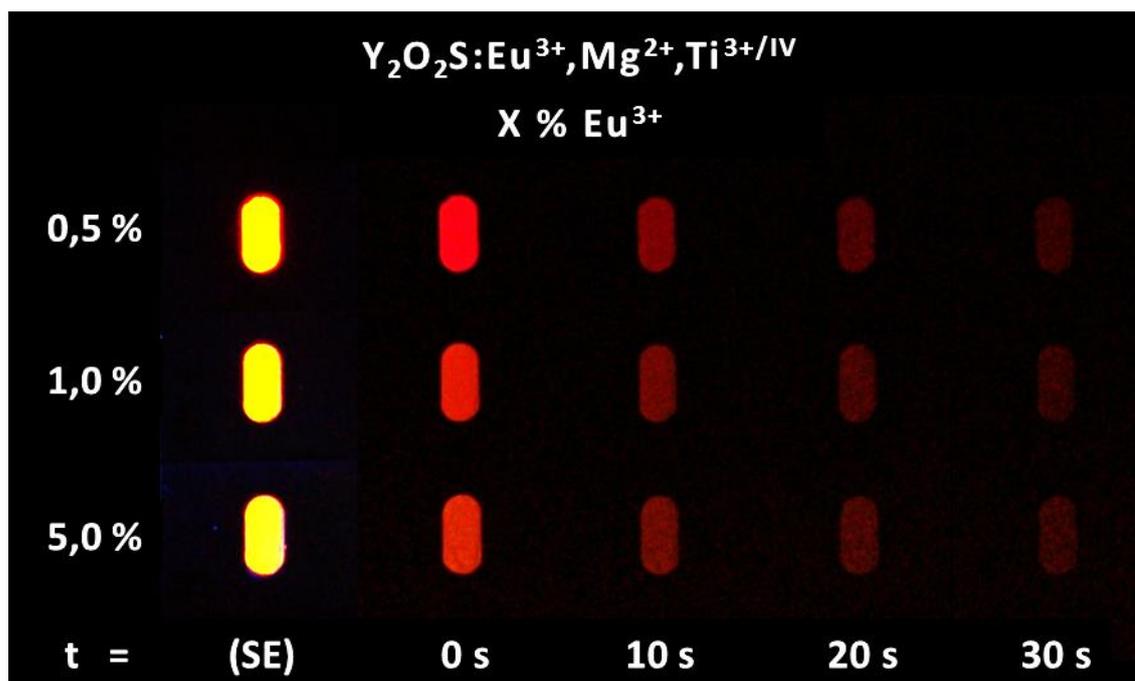


Figura 6.4 Fotografias da luminescência persistente dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 de Eu^{3+} , registradas sob excitação (SE), imediatamente após remover a excitação (0 s) e em intervalos de 10 s.

6.1.3 Termoluminescência

As curvas de termoluminescência dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5 % de Eu^{3+} (TR^{3+} : La, Gd e Y) apresentam diferenças significativas em relação à intensidade das bandas de emissão termoluminescentes. A intensidade da curva de termoluminescência referente ao material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.5, linha verde) é maior que as curvas dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.5, linha azul) e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.5, linha vermelha) por pelo uma ordem de grandeza, o que confirma o maior tempo de luminescência persistente para este material. Deve-se destacar que todas as curvas de emissão de termoluminescência foram registradas nas mesmas condições experimentais e instrumentais.

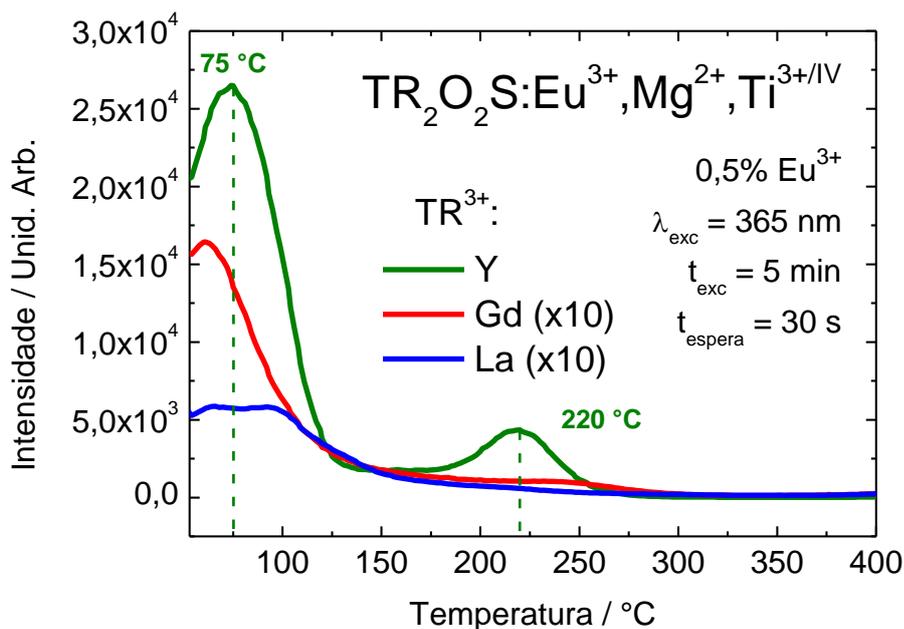


Figura 6.5 Curvas de emissão termoluminescente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5 % de Eu^{3+} (TR^{3+} : La, Gd e Y), registradas após cessada a excitação em 365 nm por 5 min. A intensidade das curvas dos materiais TR^{3+} : La e Gd foi multiplicada por 10.

O perfil da curva de termoluminescência do material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.5, linha verde) é semelhante com os resultados da literatura [3,6]. É possível observar duas bandas de termoluminescência com aspecto de segunda ordem, a primeira de maior intensidade centrada em temperatura de 75 °C, e a segunda apresenta menor intensidade localizada em torno de 220 °C. A banda de emissão termoluminescente situada em 75 °C encontra-se em uma temperatura próxima da ideal para a liberação da energia armazenada nas armadilhas do material a temperatura ambiente [2,7]. Por outro lado, a banda de menor intensidade em torno de 220 °C indica armadilhas mais profundas, que não contribuem para a liberação de energia a temperatura ambiente, podendo contribuir na capacidade de armazenamento do material e, portanto, aumentando uma luminescência persistente mais eficiente. No caso dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, observa-se um pequeno deslocamento das bandas de emissão termoluminescentes em relação ao material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$.

Uma das maneiras de se determinar a energia das armadilhas consiste no método da deconvolução das curvas de termoluminescência [7]. No entanto, de acordo com Aitasalo e colaboradores [1], este método apresenta-se muitas vezes incerto na determinação da quantidade de bandas e da energia real das armadilhas. Ademais, devido às restrições instrumentais, as curvas de termoluminescência dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ só puderam ser registradas a partir de 50 °C, o que impede a deconvolução das bandas mais intensas presentes em 75 °C. Portanto, os níveis de energia das armadilhas presentes nos materiais em questão foram inferidas a partir das curvas de termoluminescência registradas (Figura 6.5) e com base nos dados das referências [1,3,6,8].

Hölsä e colaboradores [8] foram os primeiros a propor que o mecanismo de luminescência persistente do material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}^{3+/IV}$ ocorre via armadilhamento de buracos próximo à banda de valência (Figura 6.6). Este mecanismo considera que os níveis de energia ${}^7\text{F}_J$ e ${}^5\text{D}_J$ do íon Eu^{3+} estão parcialmente sobrepostos à BV da matriz $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (Figura 6.6). Esta proposta é coerente, pois implica na formação de armadilhas próximas ao topo BV, que justificam a existência do fenômeno da luminescência persistente para materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ sem co-dopantes, ainda que pouco pronunciado.

Outro ponto importante consiste na luminescência persistente para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y), cujos mecanismos ocorrem via armadilhamento de elétrons excitados para a BC [3,5]. O mecanismo via armadilhamento de elétrons é mais eficiente que o por armadilhamento de buracos, devido à maior mobilidade dos elétrons pela BC em relação à mobilidade dos buracos pela BV, além do menor número de armadilhas para buracos. Portanto, as bandas de termoluminescência referentes às armadilhas de elétrons são mais intensas do que as bandas referentes às armadilhas de buracos, de modo que as bandas de emissão termoluminescentes dos materiais preparados (Figura 6.5) são relacionadas principalmente à energia das armadilhas de elétrons próximas à BC [9].

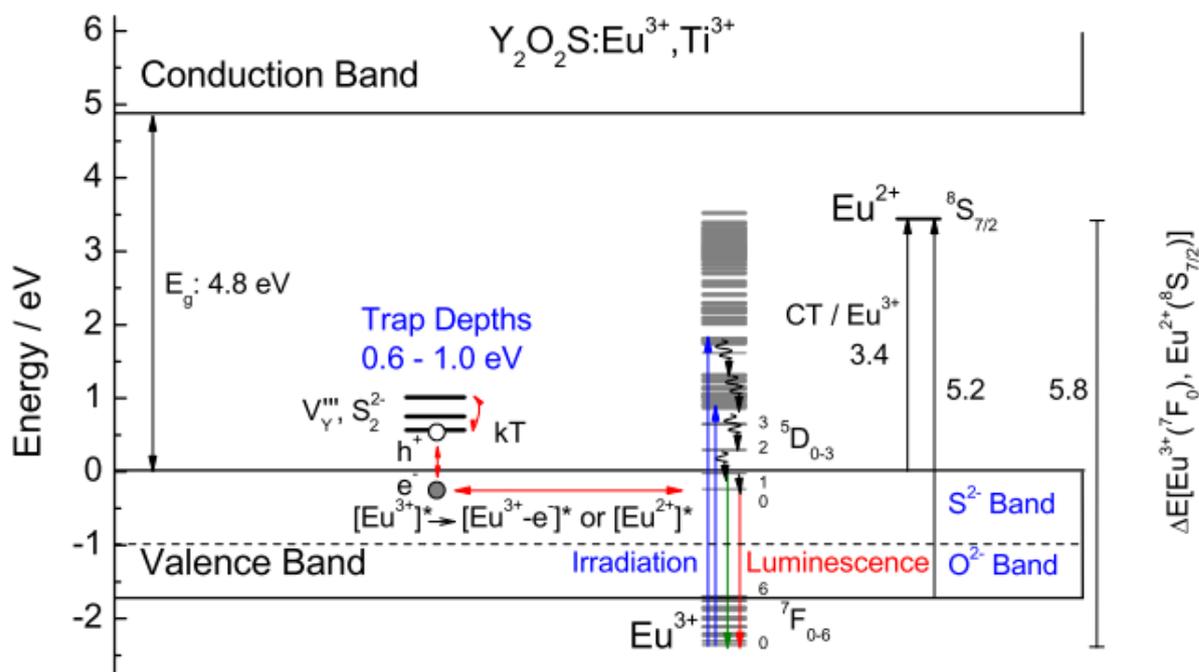


Figura 6.6 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Ti}^{3+/IV}$ proposto por Hölsä e colaboradores [8].

Em resumo, de acordo com os dados das referências [3,6,8] e com as curvas de termoluminescência dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.5) é provável que haja armadilhas de buracos próximas à BV na faixa de energia 0,6–1,0 eV. Em relação às armadilhas de elétrons próximas à BC, devem haver armadilhas com energia 0,6–0,7 eV, referentes à banda de 75 °C, além de armadilhas mais profundas relativas à banda termoluminescente localizada em 220 °C, com energia de cerca de 1,2 eV.

Por fim, é importante ressaltar que o fenômeno da luminescência persistente foi observado nos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ a baixas temperaturas. Realizou-se um teste qualitativo sobre estes materiais, resfriando-os a 77 K e excitando-os com uma lâmpada UV (365 nm) por 5 minutos. Ao removê-los do $\text{N}_2(\text{l})$ e cessar a excitação sobre os materiais, observou-se o fenômeno da luminescência persistente até que a temperatura ambiente fosse atingida. Esta liberação de energia luminosa ainda que a baixas temperaturas sugere a presença de armadilhas de baixa energia (0,1–0,2 eV) próximas à BC destes materiais [1,2].

6.1.4 Espectroscopia de excitação na região UV–UV vácuo

Os espectros de excitação na região do UV–UV vácuo das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) (Figura 6.7, esquerda) foram registrados a 298 K, na faixa espectral 150–325 nm. Nota-se uma borda de absorção semelhante nos materiais, que é deslocada para regiões de maior energia com a diminuição do raio $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$. Esta borda é atribuída à absorção da matriz, correspondendo à diferença de energia entre o topo da BV e a base da BC, ou seja, a energia do *band gap* (E_g). Para uma melhor estimativa, a primeira derivada dos espectros foi plotada (Figura 6.7, direita). O mínimo da derivada de cada curva fornece os valores de E_g iguais a 4,4, 4,5 e 5,0 eV para as matrizes $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, respectivamente, que estão próximos aos valores de *band gap* encontrados na literatura [10–12].

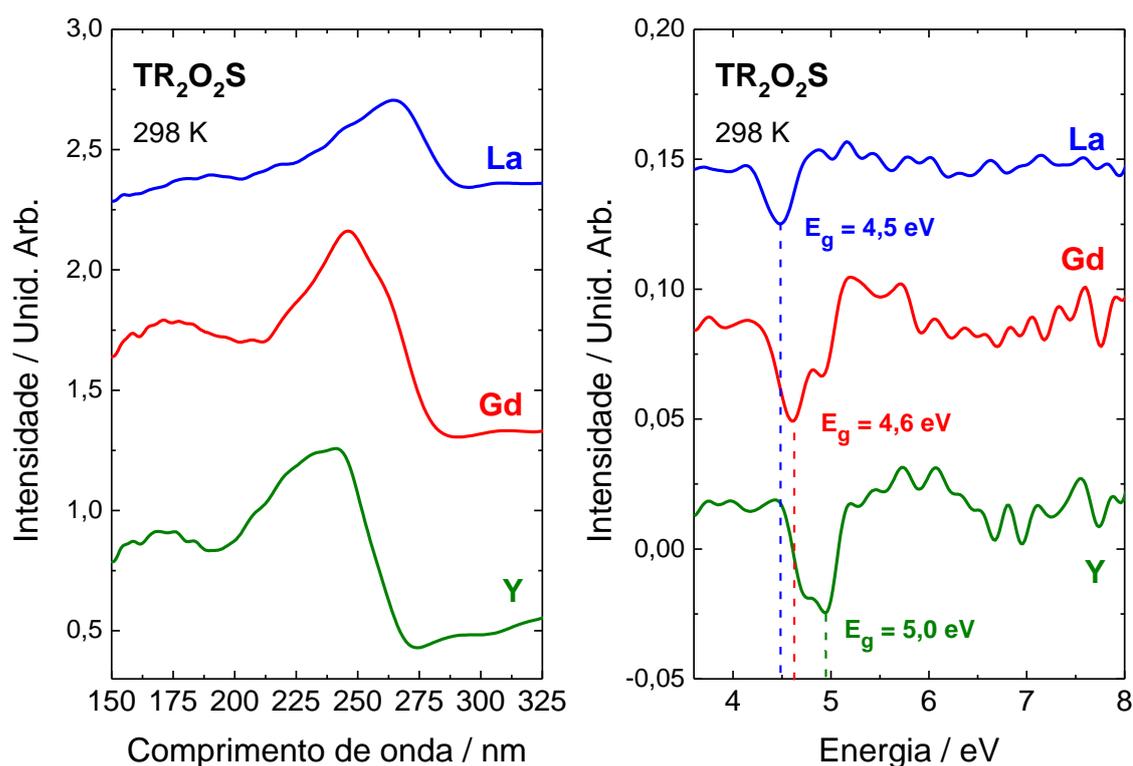


Figura 6.7 Espectros de excitação na região do UV–UV vácuo das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) sem dopantes (esquerda); primeira derivada dos espectros de excitação, indicando o valor de energia do *band gap* (E_g) (direita).

6.1.5 Posição dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} e Ti^{3+}

Com o objetivo de desenvolver os mecanismos de luminescência persistente, é necessário também determinar a posição dos níveis de energia dos íons dopantes e co-dopantes (Eu^{3+} e Ti^{3+} , respectivamente) em relação ao *band gap* das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y). Para a determinação desses níveis de energia foram utilizados os dados espectrais de excitação dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 5.2), isto é, as energias das bandas de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ destes materiais. Na determinação da energia nos níveis *d* do Ti^{3+} utilizou-se os dados reportados na referência [3].

A Figura 6.8 apresenta o diagrama das posições das bandas de valência e de condução (BV e BC) e da posição dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Eu^{2+} ($^8\text{S}_{7/2}$) e Ti^{3+} na matriz $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, cuja construção foi detalhada a seguir.

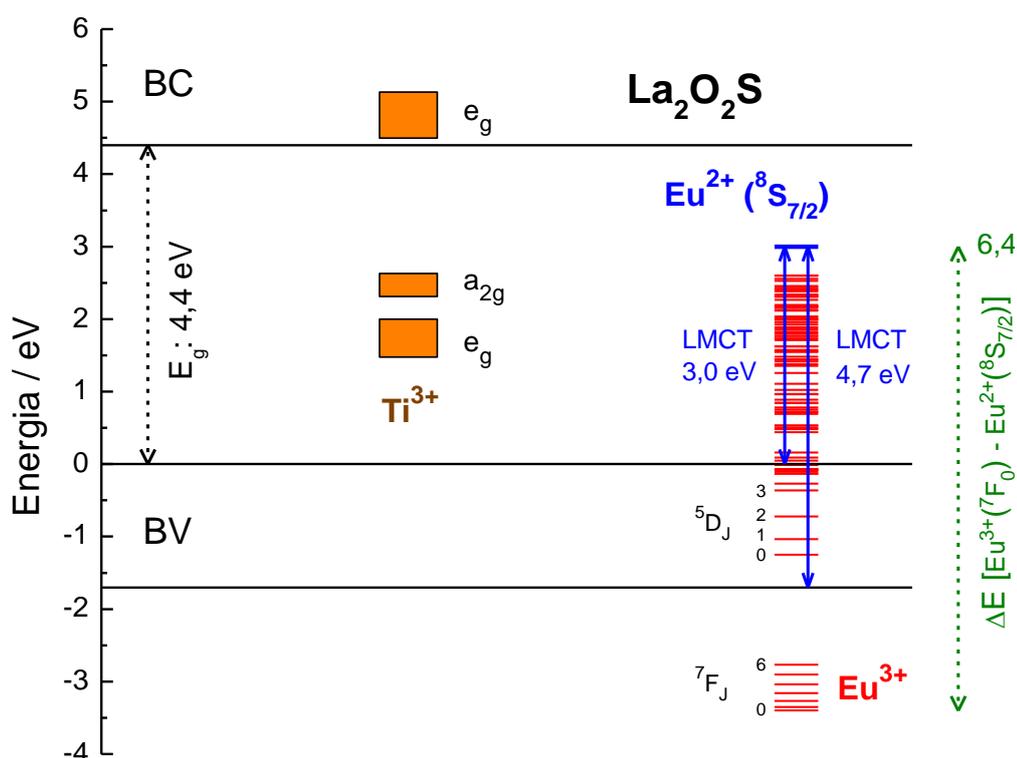


Figura 6.8 Posição dos níveis $4f^n$ dos íons, Eu^{3+} , Eu^{2+} ($^8\text{S}_{7/2}$) e dos níveis *d* do íon Ti^{3+} na matriz $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

Primeiro, o valor de *band gap* proveu a diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e a base da banda de condução (BC) da matriz (Figura 6.8). Posicionando o topo da BV na posição de 0 eV, foi determinada a largura da BV a partir da largura das bandas LMCT $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ (Figura 5.2), isto é, dos valores de energia obtidos nos pontos de maior e menor energia desta banda. O ponto de menor energia da banda LMCT determina o valor da diferença de energia correspondente do topo da BV à posição do estado fundamental do íon Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$), que formalmente consiste no estado “ $Eu^{3+} + e^-$ ” gerado pela transição LMCT $\rightarrow Eu^{3+}$ (Figura 6.8). Os valores encontrados para a diferença de energia do topo da BV ao nível de energia do estado $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} foram de 3,0, 3,1 e 3,2 eV para os materiais baseados nas matrizes La_2O_2S (Figura 6.8), Gd_2O_2S (Figura 6.10) e Y_2O_2S (Figura 6.11), respectivamente. Com o ponto de maior energia da banda LMCT determinou-se a largura da BV, partindo da energia do estado $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} , e os valores encontrados para esta energia foram de 4,7, 4,8 e 5,0 eV para os materiais baseados nas matrizes La_2O_2S (Figura 6.8), Gd_2O_2S (Figura 6.10) e Y_2O_2S (Figura 6.11).

Para determinar a posição do estado fundamental do íon Eu^{3+} (7F_0) a partir da posição do estado fundamental do íon Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) deve-se levar em conta a diferença de energia entre os níveis fundamentais de um mesmo elemento terra rara com diferentes estados de oxidação (Figura 1.7). Essa energia é muito alta para o caso dos íons livres (~18 eV), mas é consideravelmente reduzida para os íons dopados em matrizes sólidas. No caso dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} , esta diferença de energia é de >7 eV para fluoretos, entre 6 e 7 eV para óxidos e <6 eV para sulfetos [13,14], isto é, a diferença de energia $\Delta E [Eu^{2+}(^8S_{7/2}) - Eu^{3+}(^7F_0)]$ é dependente da matriz. A partir das referências [13,14] utilizou-se um valor de 6,4 eV para a diferença de energia $\Delta E [Eu^{2+}(^8S_{7/2}) - Eu^{3+}(^7F_0)]$ nas matrizes TR_2O_2S (TR^{3+} : La, Gd e Y). Dessa maneira, o nível fundamental 7F_0 do íon Eu^{3+} foi posicionado abaixo da BV, e os níveis 5D_J encontram-se sobrepostos à BV (Figura 6.8).

Por fim, o posicionamento nos níveis de energia do íon Ti^{3+} no diagrama da [Figura 6.8](#) deve considerar o desdobramento dos orbitais d devido a influência do campo ligante em um sítio de simetria C_{3v} . A [Figura 6.9](#) apresenta o desdobramento dos orbitais d do Ti^{3+} ($3d^1$) em um ambiente químico contendo sítios de coordenação com simetrias O_h e C_{3v} [3]. Em sítios octaédricos, o estado 2D dos íons $3d^1$ é desdobrado nos níveis 2T_2 (fundamental) e 2E (excitado), com a separação de energia dada por $10Dq$. Em simetria trigonal, o estado fundamental 2T_2 é desdobrado nos estados 2A_2 e 2E_2 . De acordo com a referência [3], atribui-se a banda excitação dos materiais à transição $^2E \rightarrow ^2E$, enquanto que a emissão do Ti^{3+} se dá pela transição $^2E \rightarrow ^2A_2$, o que explica a absorção em maiores energias ($\sim 30000\text{ cm}^{-1}$) e a emissão de banda larga centrada em 600 nm.

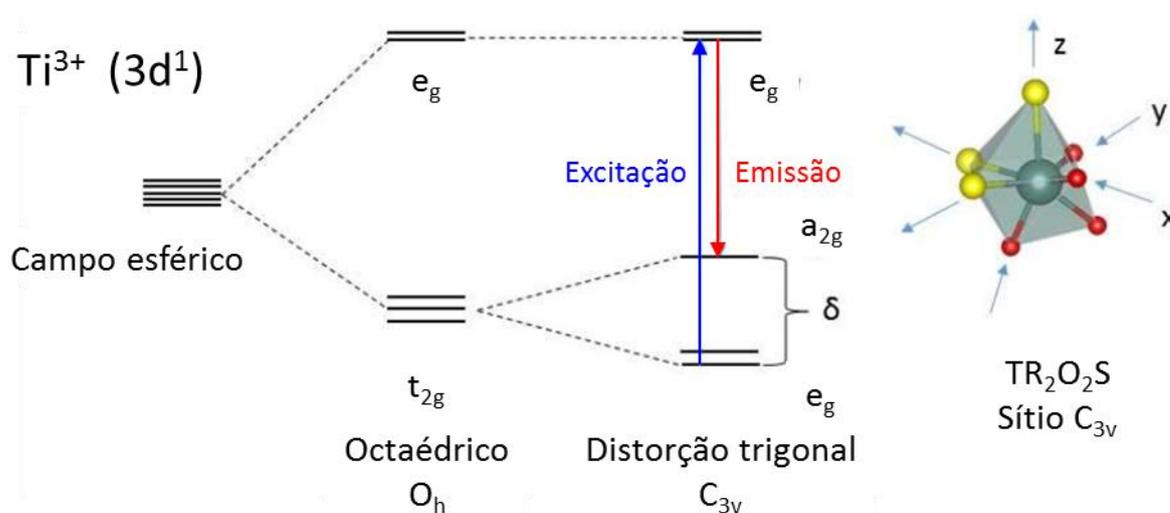


Figura 6.9 Desdobramento dos orbitais d do íon Ti^{3+} ($3d^1$) sobre campos de simetria O_h e C_{3v} . À direita o poliedro de coordenação relativo aos sítios C_{3v} nos oxissulfetos [3].

As posições dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) e Ti^{3+} dentro do *band gap* das matrizes Gd_2O_2S ([Figura 6.10](#)) e Y_2O_2S ([Figura 6.11](#)) foram determinadas da mesma maneira que para o diagrama de níveis de energia da matriz La_2O_2S ([Figura 6.8](#)). Observa-se nos diagramas de níveis de energia das matrizes Gd_2O_2S e Y_2O_2S que o nível excitado do íon Ti^{3+} encontra-se parcialmente sobreposto à BC ([Figuras 6.10 e 6.11](#)), posição adequada para os

mecanismos de luminescência persistente via armadilhamento de elétrons [1,2]. No caso da matriz $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ o nível excitado do íon Ti^{3+} encontra-se totalmente sobreposto à BC (Figura 6.8), o que induz a decaimentos não radiativos, diminuindo a eficiência da luminescência persistente.

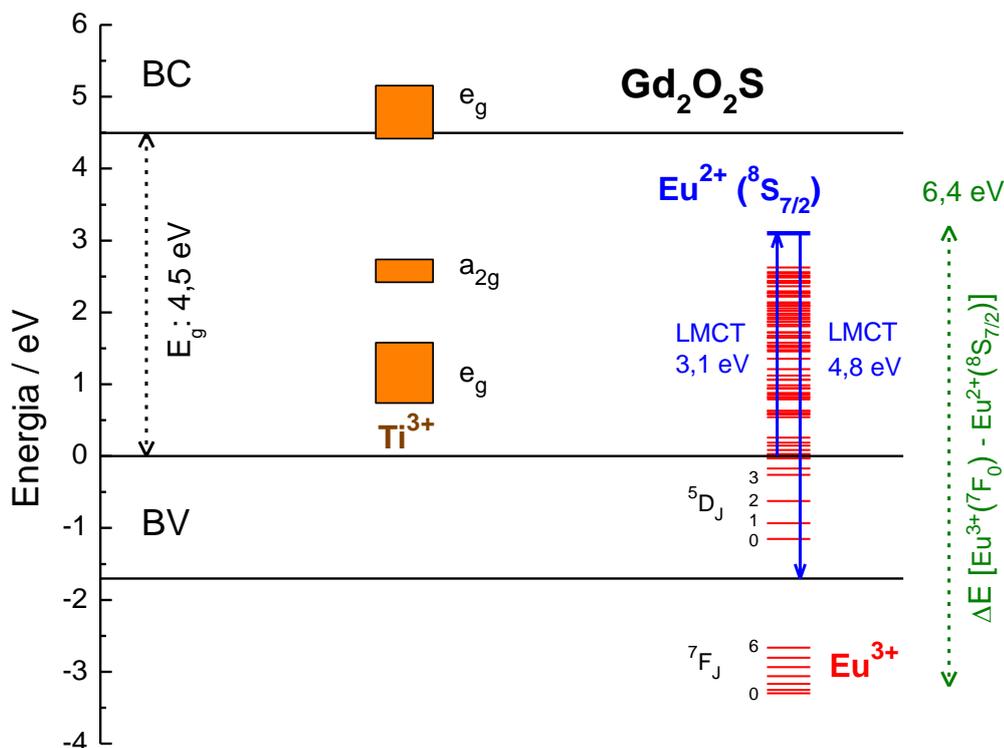


Figura 6.10 Posição dos níveis $4f^n$ dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} ($^8\text{S}_{7/2}$) e dos níveis d do íon Ti^{3+} na matriz $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$.

O desdobramento dos níveis d do íon Ti^{3+} em função do campo ligante aumenta com a diminuição do raio do cátion da matriz, ou seja, a maior diferença de energia entre os estados ^2E fundamental e ^2E excitado é observada para no sistema $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. Seria esperado que o estado excitado ^2E estivesse localizado dentro da BC desta matriz, devido ao maior valor de *band gap* do $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (5,0 eV) e que este nível encontra-se parcialmente sobreposto à BC (Figura 6.11). Observa-se também que os níveis de energia do íon Eu^{3+} variam muito pouco entre as diferentes matrizes, evidenciando o pequeno efeito do campo ligante na subcamada $4f^6$ do íon Eu^{3+} .

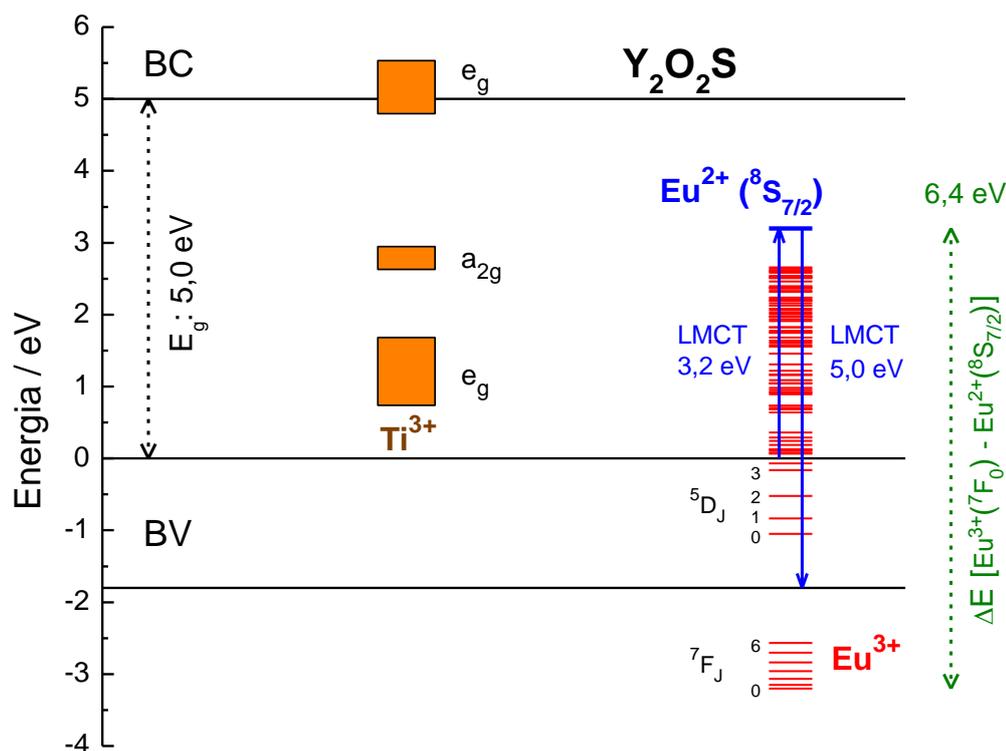


Figura 6.11 Posição dos níveis $4f^m$ dos íons, Eu^{3+} , Eu^{2+} (${}^8S_{7/2}$) e dos níveis d do íon Ti^{3+} na matriz Y_2O_2S .

6.1.6 Mecanismo de luminescência persistente

Os mecanismos de luminescência persistente para os materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) foram desenvolvidos com base nos dados experimentais obtidos da: i) energia do *band gap* (Figura 6.7), ii) posição dos níveis de energia dos íons dopantes e co-dopantes (Eu^{3+} e Ti^{3+}) nas matrizes (Figuras 6.9–11) e iii) energia das armadilhas obtidas pelas curvas de termoluminescência (Figura 6.5) e pelos dados das referências [3,6,8]. O trabalho de Aitasalo e colaboradores [1] foi usado como base na construção dos mecanismos da luminescência persistente das matrizes dopadas com íons Eu^{3+} e co-dopadas com Ti^{3+} abordadas nesta dissertação.

É importante ressaltar que existem dois tipos possíveis de mecanismos de luminescência persistente para cada um desses materiais, o mecanismo via armadilhamento de buracos e o

mecanismo via armadilhamento de elétrons, portanto, esses mecanismos serão representados em modelos separados. O mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ via armadilhamento de buracos pode ser descrito pelas seguintes etapas (Figura 6.12).

- I) O material é excitado na região da banda LMCT $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, promovendo um elétron (e^-) da BV do material para o estado “LMCT $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ” ($^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+}), criando um buraco (h^+) livre na BV;
- II) O buraco (h^+) é capturado pelas armadilhas presentes próximas a BV. Este processo ocorre com perda de energia térmica da ordem de kT . O buraco pode migrar de uma armadilha para outra com perda ou ganho de energia térmica devido à proximidade entre os níveis das armadilhas;
- III) O buraco (h^+) retorna à BV com ganho de energia térmica, recombinando-se com o elétron do estado LMCT ($^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+}), que decai não radiativamente transferindo a energia para os íons Eu^{3+} presentes.
- IV) Os principais níveis excitados $^5\text{D}_{3,2,1}$ dos íons Eu^{3+} decaem não radiativamente para o nível emissor $^5\text{D}_0$, gerando a luminescência persistente oriunda das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$.

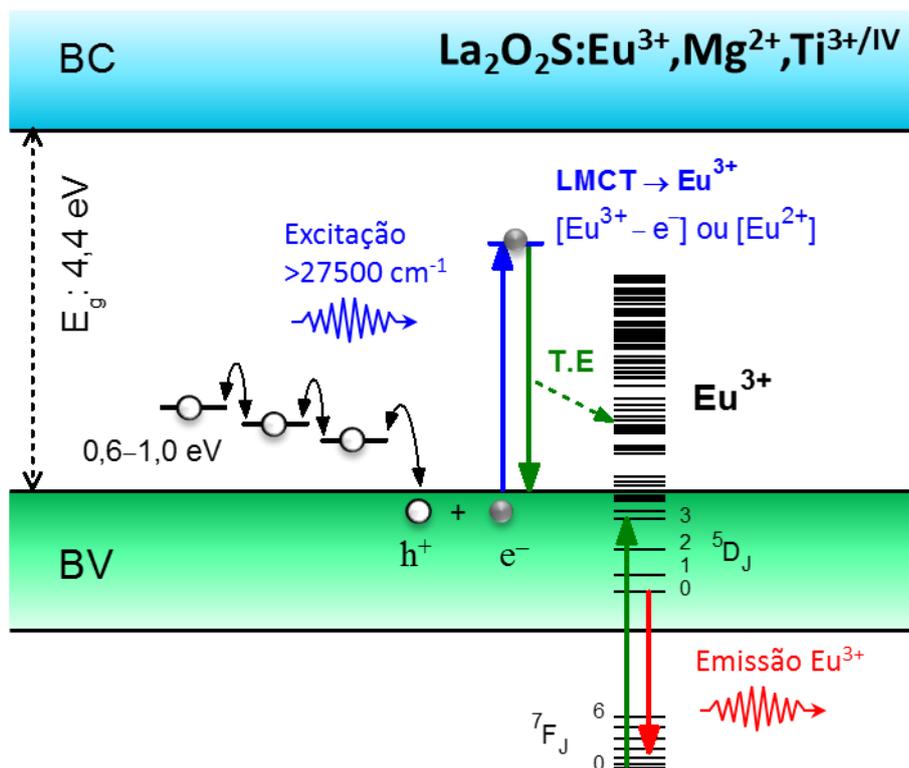


Figura 6.12 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ via armadilhamento de buracos (T.E: Transferência de Energia).

A energia de excitação utilizada também pode estar na região do *band gap* das matrizes, visto que o elétron promovido à BC cria da mesma maneira um buraco na BV. Neste caso, a intensidade da luminescência persistente é um pouco menor, pois a transferência de energia $\text{LMCT} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ é mais eficiente do que a transferência matriz $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Por outro lado, de acordo com este mecanismo, não é possível obter a luminescência persistente destes sistemas ao excitar diretamente nas transições ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_j$ do íon Eu^{3+} porque não são gerados buracos livres na BV. Esta constatação está de acordo com as observações experimentais deste trabalho.

Este mecanismo ocorre sem a assistência dos íons Ti^{3+} e, portanto, explica o fenômeno da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ sem co-dopantes (TR^{3+} : La, Gd e Y). A intensidade e duração da luminescência persistente são menores nos materiais não co-dopados

devido exatamente à baixa eficiência do mecanismo via armadilhamento de buracos quando comparado ao mecanismo via armadilhamento de elétrons.

No caso do mecanismo de luminescência persistente via armadilhamento de elétrons para os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.13) ocorre através das seguintes etapas:

- I) O material é excitado na região das bandas LMCT, promovendo um elétron (e^-) do nível fundamental 2E do íon Ti^{3+} para os estados excitados 2E sobrepostos à BC, gerando a espécie $[\text{Ti}^{IV}-e^-]$;
- II) Devido à sobreposição dos estados excitados 2E do íon Ti^{3+} com a BC, o elétron é transferido para a BC, onde pode ser capturado pelas armadilhas, migrando de uma armadilha a outra com perda ou ganho de energia térmica da ordem de kT ;
- III) O elétron retorna à BC com ganho de energia térmica e em seguida sofre decaimento, recombinando com a espécie $[\text{Ti}^{IV}-e^-]$. Este decaimento ocorre tanto por um processo radiativo quanto não radiativo.
- IV) No decaimento radiativo é produzida a luminescência persistente de banda larga oriunda da transição ${}^2E \rightarrow {}^2A_2$ do íon Ti^{3+} .
- V) No decaimento não-radiativo a energia da transição ${}^2E \rightarrow {}^2E$ do íon Ti^{3+} é transferida para os níveis de energia $4f^6-4f^6$ do íon Eu^{3+} fisicamente próximo.
- VI) Os níveis dos estados excitados ${}^5D_{3,2,1}$ do íon Eu^{3+} decaem não radiativamente para o nível emissor 5D_0 , gerando a luminescência persistente oriunda das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

Os mecanismos de luminescência persistente para os materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.14) e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.15) são semelhantes ao do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, tanto via armadilhamento de buracos quanto de elétrons. No caso dos mecanismos por armadilhamento de buracos, os tempos de luminescência persistente dependem basicamente de dois fatores: do valor da energia da transição $\text{LMCT} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e da

energia das armadilhas de buracos próximas à BV. Como estes fatores são oriundos da natureza das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) e da posição dos níveis de energia do íon Eu^{3+} , os tempos de luminescência persistente por este mecanismo são muito semelhantes para os três materiais em questão.

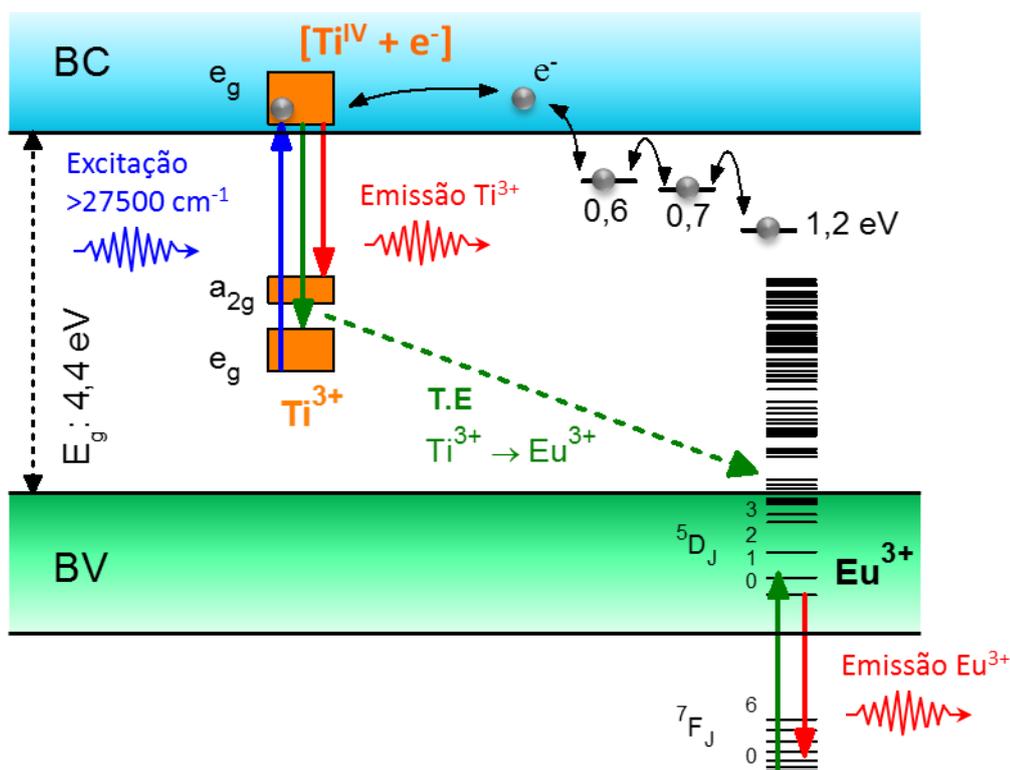


Figura 6.13 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ via armadilhamento de elétrons (T.E: Transferência de Energia, neste caso, $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$).

Por outro lado, o tempo de luminescência persistente pelo mecanismo via armadilhamento de elétrons é muito distinto entre os materiais em questão, pois depende de três outros fatores: a posição do nível excitado do Ti^{3+} em relação à BC, a eficiência da transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e as armadilhas de elétrons.

A posição do nível excitado ${}^2\text{E}$ do íon Ti^{3+} é ideal para luminescência persistente quando está parcialmente sobreposto à BC, que é o caso dos materiais de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.14, inferior) e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.15, inferior). Além disso, a melhor

eficiência da transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ocorre nos materiais $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$, confirmado pelo valor do tempo de vida de emissão deste material (Figura 5.8). Em relação às armadilhas, as curvas de emissão termoluminescente indicam uma quantidade de defeitos muito maior para os materiais $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ (Figura 6.5). Considerando estas características e levando em conta as incertezas nos cálculos dos níveis de energia, o maior tempo de luminescência persistente pelo mecanismo via armadilhamento de elétrons e referente ao material $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$, corroborados pelas curvas de decaimento da luminescência persistente (Figura 6.1).

Tanto a emissão do íon Ti^{3+} quanto a do íon Eu^{3+} são assistidas pelo mecanismo via armadilhamento de elétrons, explicando a maior eficiência da luminescência persistente nos materiais co-dopados. A emissão do íon Ti^{3+} e a transferência de energia $Ti^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ocorrem de maneira simultânea, o que explica a observação das bandas de emissão provenientes desses dois íons nos espectros de emissão da luminescência persistente (Figura 6.3).

Vale ressaltar que o mecanismo proposto via armadilhamento de elétrons nesta dissertação foi o primeiro mecanismo para o fenômeno da luminescência persistente para os materiais $TR_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y).

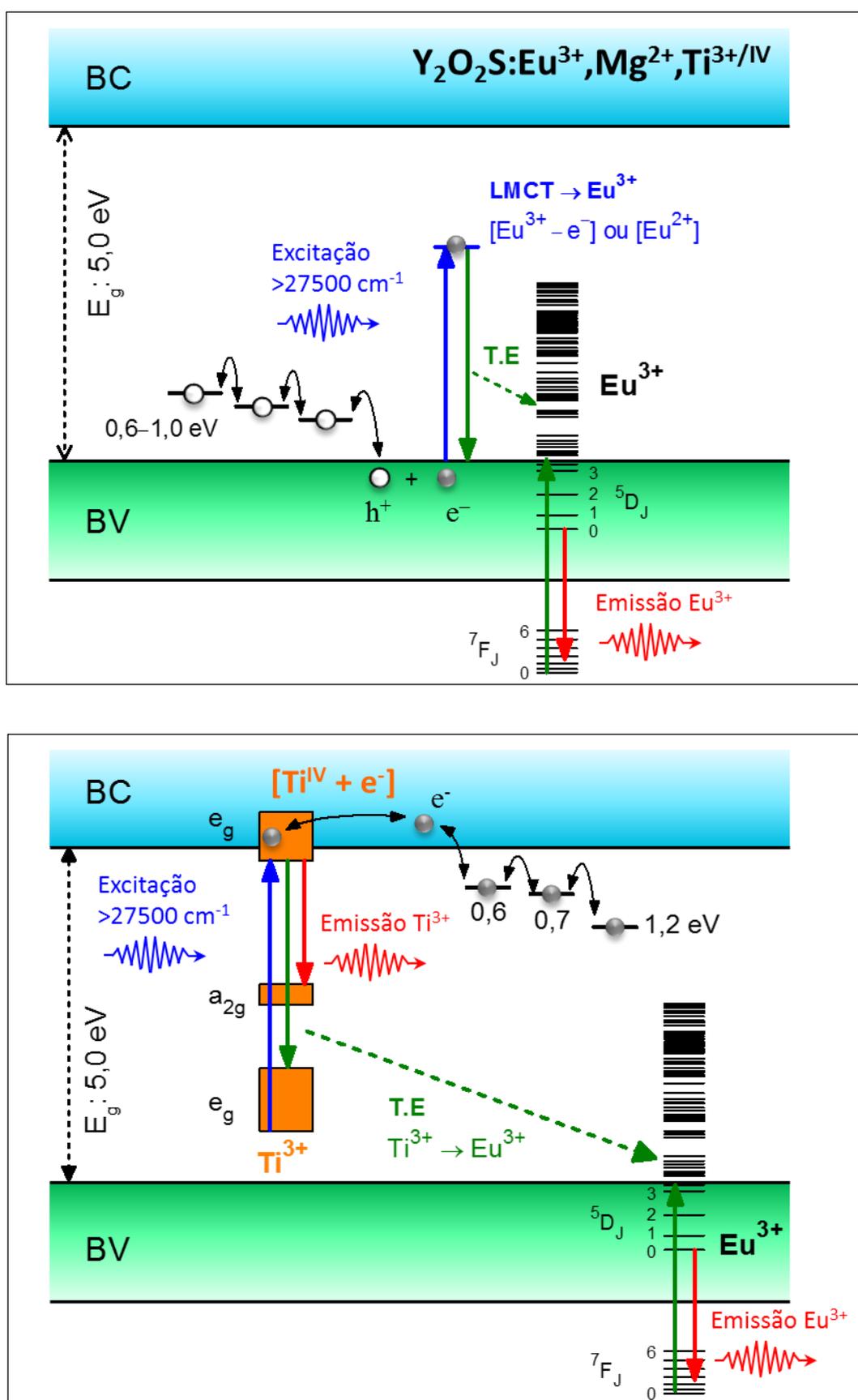


Figura 6.15 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/\text{IV}}$ via armadilhamento de buracos (superior) e via armadilhamento de elétrons (inferior).

6.2 Luminescência persistente dos materiais dopados com Yb^{3+}

6.2.1 Curvas de decaimento da luminescência persistente

Assim como nos materiais ativados pelo íon Eu^{3+} , observa-se o fenômeno da luminescência persistente para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5 % de Yb^{3+} (TR^{3+} : La, Gd e Y) evidenciadas por meio das curvas de decaimento de luminescência persistente (Figura 6.16). As curvas apresentam comportamento exponencial e são bastante similares, apresentando um decaimento mais rápido em relação às curvas de decaimento dos materiais dopados com Eu^{3+} ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$), indicando que a luminescência persistente dos materiais dopados com Eu^{3+} é mais longa.

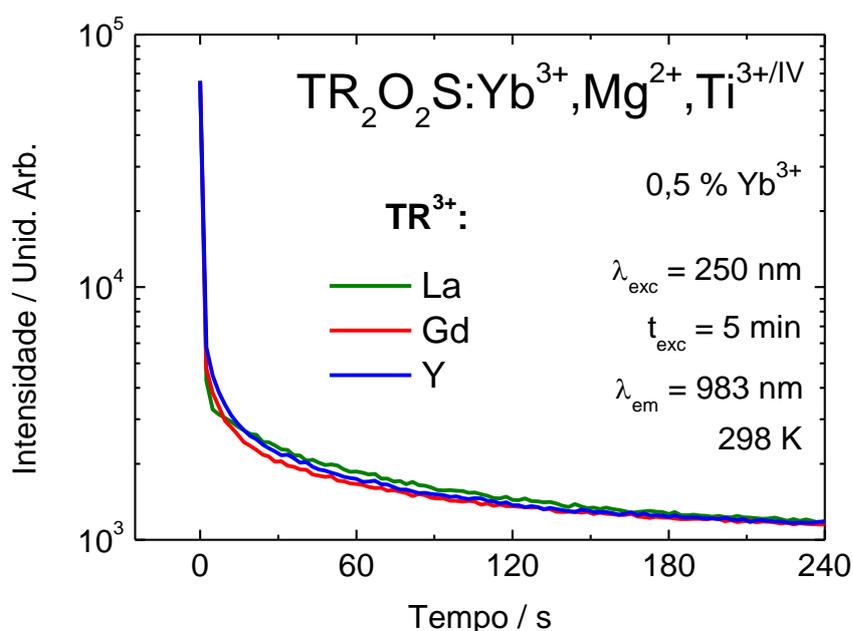


Figura 6.16 Curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopados com 0,5 % de Yb^{3+} (TR^{3+} : La, Gd e Y) registradas em 983 nm, após cessada a excitação em 250 nm por 5 minutos.

O comportamento da luminescência persistente dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ varia muito pouco com a variação da concentração de Yb^{3+} , conforme as curvas de decaimento dos materiais dopados com 0,5, 1,0 e 5,0 % de Yb^{3+} (Figura 6.17), indicando que a concentração do íon Yb^{3+} influencia pouco na luminescência persistente desse sistema.

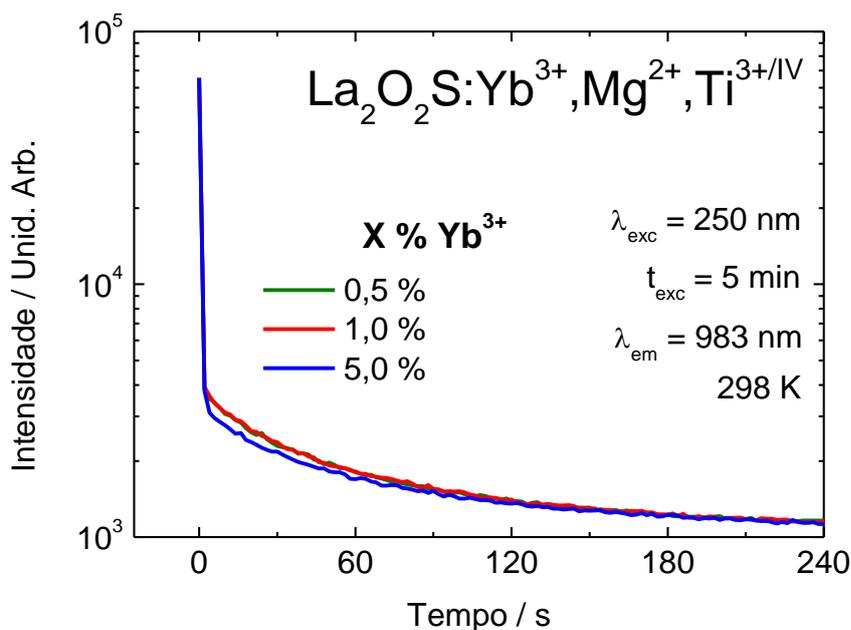


Figura 6.17 Curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ ($X\% \text{Yb}^{3+}$: 0,5, 1,0 e 5,0) registradas em 983 nm, após cessada a excitação em 275 nm por 5 minutos.

6.2.2 Espectros de emissão da luminescência persistente

A [Figura 6.18](#) apresenta os espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais dopados com Yb^{3+} . Estes espectros foram registrados da mesma forma que os espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ ([Figura 6.3](#)). Isto é, os materiais foram previamente excitados em 310 nm por 5 minutos, e os espectros de emissão foram registrados nos instantes de tempo iguais a: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 s, após removida a excitação.

Os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ ([Figura 6.18a](#)), $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ ([Figura 6.18b](#)) e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ ([Figura 6.18c](#)) dopados com 0,5 % de Yb^{3+} apresentam bandas de emissão finas na faixa 900–1050 nm atribuídas às transições eletrônicas ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} . Observa-se também a banda emissão da larga atribuída ao íon Ti^{3+} , que se estende de 500 a 800 nm. Nos materiais de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ com concentrações de 1,0 e 5,0 % de Yb^{3+} ([Figuras 6.18 d,e,f](#)) não são observadas as bandas de emissão da impureza de Eu^{3+} .

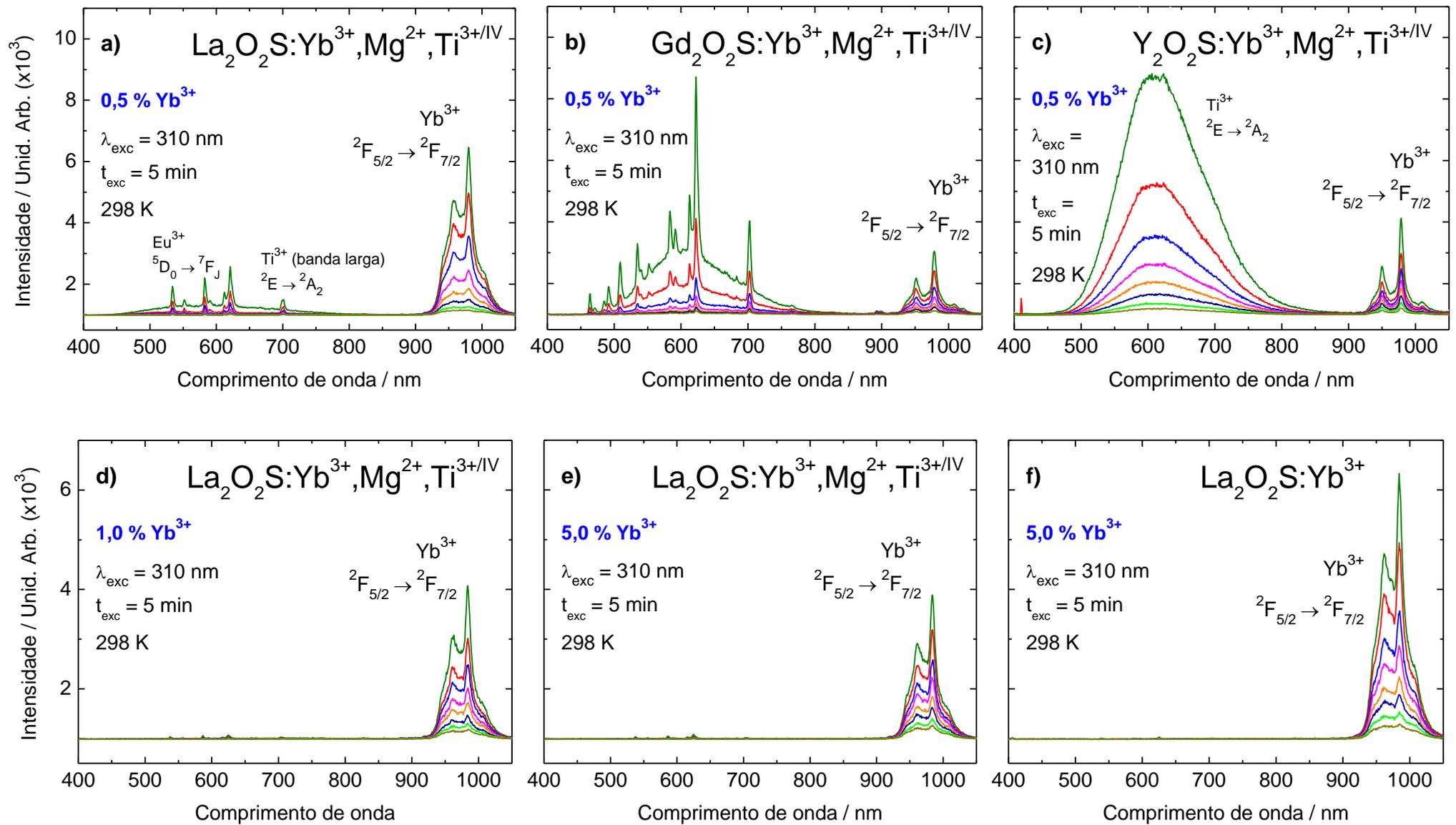


Figura 6.18 Espectros de emissão da luminescência persistente – **a)** $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{YbMgTi}$, **b)** $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{YbMgTi}$, **c)** $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{YbMgTi}$ (estes com 0,5 % de Yb^{3+}); $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{YbMgTi}$ com **d)** 1,0 e **e)** 5,0 % de Yb^{3+} ; **f)** $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$ com 5,0 % Yb^{3+} .

Nota-se que as intensidades das bandas de emissão referentes às transições ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+} são semelhantes na luminescência persistente em todos os materiais (Figura 6.18). Ao comparar os materiais com 5,0 % de Yb^{3+} com co-dopantes ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, Figura 6.18e) e sem co-dopantes ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$, Figura 6.18f) observa-se um aumento da intensidade da banda de emissão do íon Yb^{3+} no material sem co-dopantes. Esses resultados mostram que a presença dos co-dopantes, mais precisamente do Ti^{3+} , não influencia na luminescência persistente oriunda dos íons Yb^{3+} . Para elucidar essas características dos materiais dopados com Yb^{3+} , os seus mecanismos de luminescência persistente foram desenvolvidos a seguir.

6.2.3 Mecanismo de luminescência persistente

Os mecanismos de luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) foram desenvolvidos seguindo o mesmo modelo dos materiais dopados com o íon Eu^{3+} . Portanto, é necessário determinar a posição dos níveis de energia do íon Yb^{3+} dentro do *band gap* das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$, além do nível de energia da banda de transferência de carga $\text{LMCT} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ (ou estado ${}^1\text{S}_0$ do íon Yb^{2+}).

De acordo com Dorenbos [14,15], a diferença de energia entre os níveis fundamentais dos íons Yb^{3+} (${}^2F_{7/2}$) e Eu^{3+} (7F_0) é de +0,236 eV, ou seja, o nível do ${}^2F_{7/2}$ encontra-se um pouco acima do nível 7F_0 do íon Eu^{3+} . Partindo dos espectros de excitação dos materiais dopados com Yb^{3+} (Figura 5.11), os valores encontrados para a diferença de energia do topo da BV ao nível de energia do estado ${}^1\text{S}_0$ do íon Yb^{2+} foram de 3,4, 3,5 e 3,6 eV para os materiais baseados nas matrizes $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, respectivamente.

O mecanismo da luminescência persistente via armadilhamento de buracos foi construído para o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.19), cujas etapas são idênticas às do mecanismo via armadilhamento de buracos dos materiais dopados com o íon Eu^{3+} :

- I) O material é excitado na região da banda LMCT $S^{2-} \rightarrow Yb^{3+}$ (ou do *band gap*) promovendo um elétron (e^-) da BV para o estado 1S_0 do íon Yb^{2+} (ou para a BC), criando um buraco (h^+) livre na BV;
- II) O buraco (h^+) é capturado pelas armadilhas presentes próximas a BV, com perda de energia térmica da ordem de kT . O buraco pode migrar de uma armadilha para outra com perda ou ganho de energia térmica devido à proximidade entre os níveis das armadilhas;
- III) O buraco (h^+) retorna à BV com ganho de energia térmica, recombinando-se com o elétron do estado LMCT (1S_0 do íon Yb^{2+}), que decai não radiativamente transferindo a energia para o estado excitado $^2F_{5/2}$ de um íon Yb^{3+} presente.
- IV) A transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ gera a luminescência persistente na região do infravermelho próximo (*Near Infrared – NIR*).

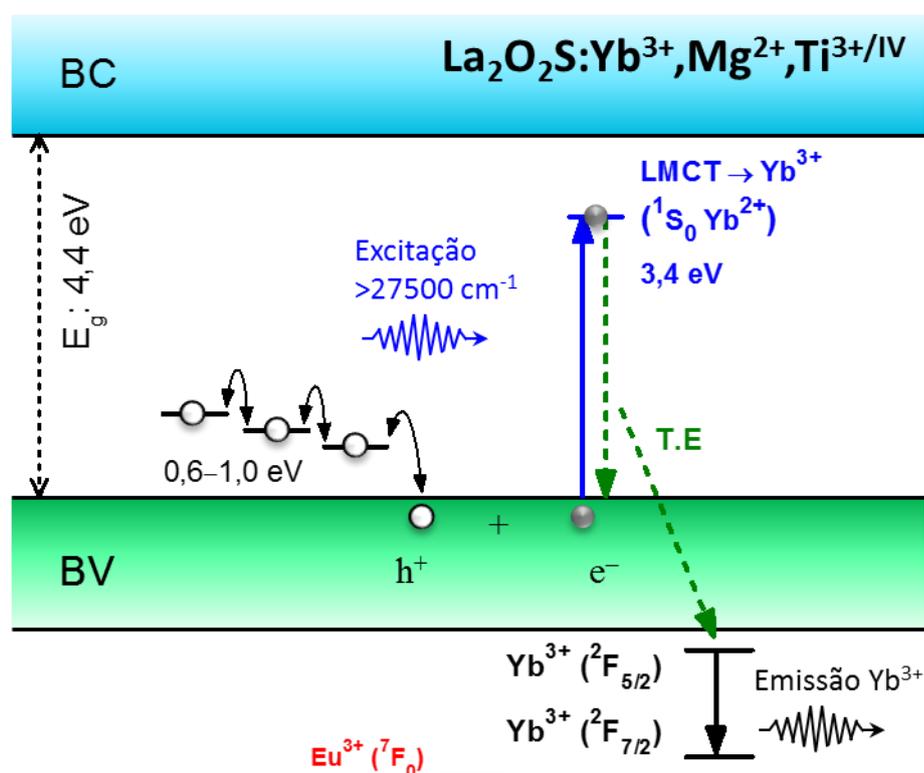


Figura 6.19 Mecanismo de luminescência persistente para o material $La_2O_2S:Yb^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{3+/IV}$ via armadilhamento de buracos (T.E: Transferência de Energia).

O mecanismo de luminescência persistente via armadilhamento de elétrons para os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.20) ocorre através das seguintes etapas:

- I) O material é excitado nas bandas LMCT promovendo um elétron (e^-) do nível fundamental 2E do íon Ti^{3+} para os estados excitados 2E sobrepostos à BC, gerando a espécie $[\text{Ti}^{\text{IV}}-e^-]$;
- II) Devido à sobreposição dos estados excitados 2E do íon Ti^{3+} com a BC, o elétron é transferido para a BC, onde pode ser capturado pelas armadilhas, migrando de uma armadilha a outra com perda ou ganho de energia térmica da ordem de kT ;
- III) O elétron retorna à BC com ganho de energia térmica e em seguida sofre decaimento radiativo, recombinando com a espécie $[\text{Ti}^{\text{IV}}-e^-]$ e produzindo a luminescência persistente de banda larga oriunda da transição ${}^2E \rightarrow {}^2A_2$ do íon Ti^{3+} .

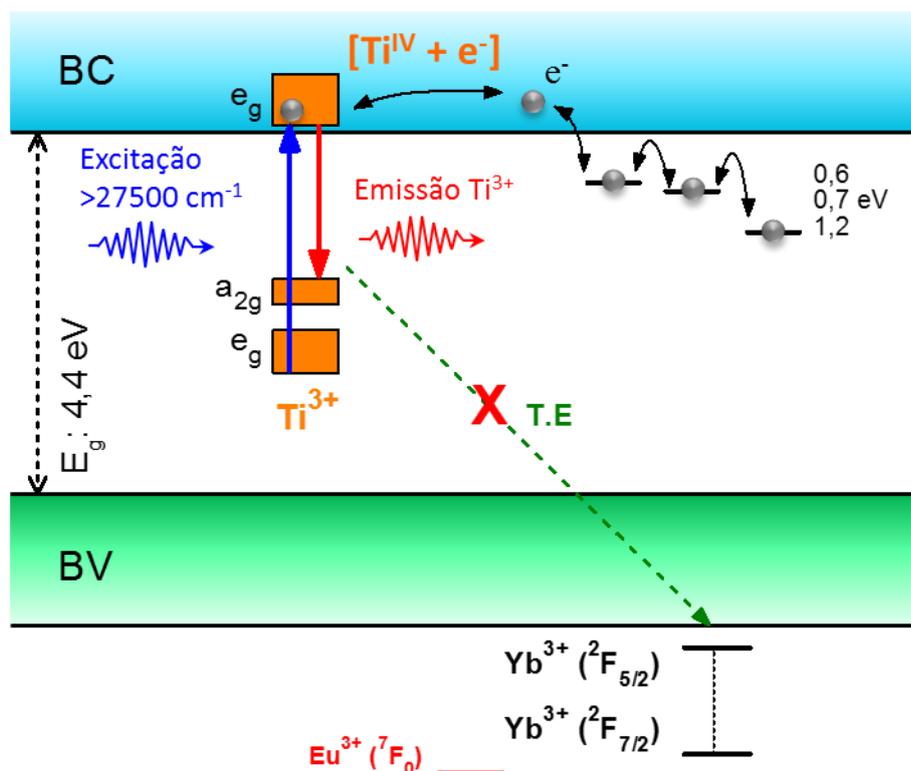


Figura 6.20 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ via armadilhamento de elétrons. O processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ não ocorre neste material.

Devido à estrutura dos níveis de energia do íon Yb^{3+} , a diferença de energia entre os estados fundamental (${}^2F_{7/2}$) e excitado (${}^2F_{7/2}$) não é ressonante com o processo de decaimento não radiativo ${}^2E \rightarrow {}^2E$ do íon Ti^{3+} . Portanto, o processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ não ocorre nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) (Figura 6.20).

Esta consiste na principal diferença entre os mecanismos de luminescência dos materiais dopados com o íon Eu^{3+} ou com íons Yb^{3+} . A luminescência persistente dos íons Eu^{3+} nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ é pouco efetiva, pois ocorre por meio do mecanismo via armadilhamento de buracos. O mecanismo semelhante ocorre nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$, devido à posição dos níveis de energia do íon Yb^{3+} em relação a BV.

Por outro lado, os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ exibem uma luminescência persistente mais eficiente. Neste caso, tanto a emissão do íon Ti^{3+} quanto a do íon Eu^{3+} são assistidas pelo mecanismo via armadilhamento de elétrons devido ao processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. O mesmo não acontece nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$. Como não existe o processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, o mecanismo de luminescência persistente destes materiais ocorre via armadilhamento de buracos simultâneo ao de armadilhamento de elétrons, o que explica a visualização das bandas de emissão oriundas de ambos os íons Yb^{3+} e Ti^{3+} , respectivamente (Figura 6.18).

Os mecanismos de luminescência persistente dos dois materiais $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.21) e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (Figura 6.22) ocorrem de forma idêntica ao $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ (Figuras 6.19–20), tanto em relação ao mecanismo via armadilhamento de buracos quanto via armadilhamento de elétrons.

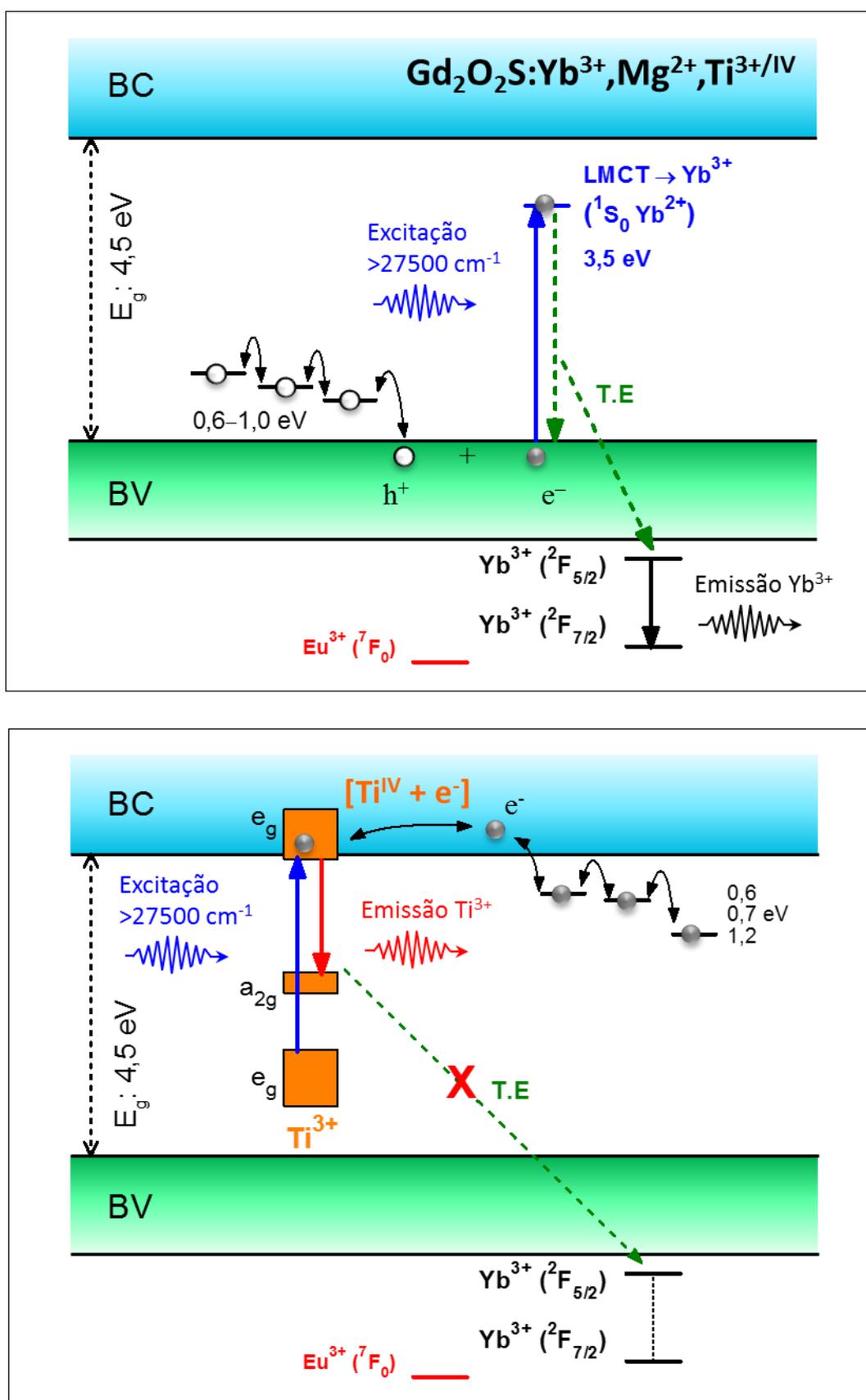


Figura 6.21 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/\text{IV}}$ via armadilhamento de buracos (superior) e via armadilhamento de elétrons (inferior).

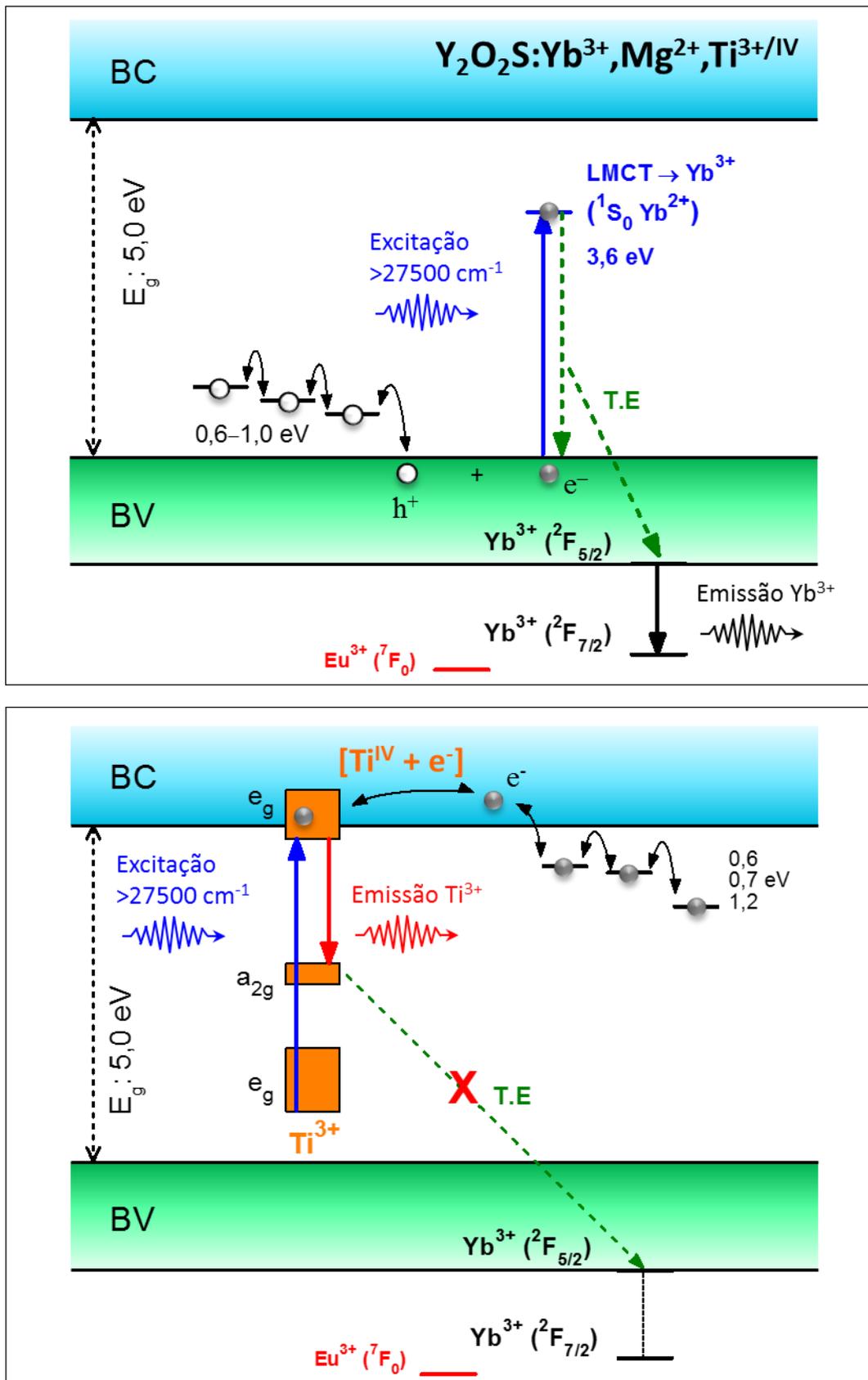


Figura 6.22 Mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{3+/IV}$ via armadilhamento de buracos (superior) e via armadilhamento de elétrons (inferior).

A luminescência persistente proveniente do íon Ti^{3+} é mais eficiente nos materiais contendo o íon Y^{3+} (Figura 6.18c) devido à posição dos níveis de energia do Ti^{3+} em relação ao *band gap*, assim como do material $Y_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$, além do $Y_2O_2S:Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ reportado na referência [3]. Por outro lado, a luminescência persistente do íon Yb^{3+} é muito semelhante em todos os materiais $TR_2O_2S:Yb^{3+}$ e $TR_2O_2S:Yb^{3+},Mg^{2+},Ti^{3+/IV}$ (Figura 6.18), pois a eficiência do mecanismo via armadilhamento de buracos é semelhante dentre as matrizes TR_2O_2S (TR^{3+} : La, Gd e Y).

Referências

1. AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
2. RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. 2012, 208f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
3. CARVALHO, J. M. *Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido*. 2015, 220f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
4. BRITO, H.F.; HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; NOVÁK, P.; RODRIGUES, L.C.V. Optical energy storage properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 105, n. 2, p. 657–662, 2011.
5. ZHANG, P.; HONG, Z.; WANG, M.; FANG, X.; QIAN, G.; WANG, Z. Luminescence characterization of a new long afterglow phosphor of single Ti-doped $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. *Journal of Luminescence*, v. 113, p. 89–93, 2005.
6. DENG, S.; XUEA, Z.; LIU, Y.; LEI, B.; XIAO, Y.; ZHENG, M. Synthesis and characterization of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ hollow nanospheres via a template-free route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 542, p. 207–212, 2012.
7. MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*, New York: Cambridge, 1985, 376p.
8. HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L.C.V. Persistent Luminescence of $\text{Eu}^{3+},\text{Ti}^{3+}$ Doped $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: A Hole Trapping Mechanism?. *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL 2011)*, Ann Arbor, MI, USA, 2011.
9. PENGYUE, Z.; ZHANGLIAN, H.; HUAXIANG, S.; ZHENXIU, X. Luminescence Characterization of Mg Doped $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti}$ long afterglow phosphor. *Journal of Rare Earths*, v. 24, p. 115–118, 2006.
10. VALI, R. Electronic, dynamical, and dielectric properties of lanthanum oxysulfide. *Computational Materials Science*, v. 37, p. 300–305, 2006.
11. WANG, F.; CHEN, X.; LIU, D.; YANG, B.; DAI, Y. Experimental and theoretical study of pure and doped crystals: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$. *Journal of Molecular Structure*, v. 1020, p. 153–159, 2012.
12. MIKAMI, M.; OSHIYAMA, A. First-principles band-structure calculation of yttrium oxysulfide. *Physical Review B*, v. 57, n. 15, p. 8939–8944, 1998.

13. DORENBOS, P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies. *Physical Review B*, v. 85, p. 165107 (1–10), 2012.
14. DORENBOS, P. Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds. *Journal of Luminescence*, v. 136, p. 122–129, 2013.
15. DORENBOS, P. Ce³⁺ 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies off all lanthanide impurities in 150 different compounds. *Journal of Luminescence*, v. 135, p. 93–104, 2013.

Capítulo 7

Conclusão e perspectivas

7. CONCLUSÃO

As matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ bem como os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y; Ln^{3+} : Eu, Yb) foram preparados com sucesso pelo método de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas. Os dados MEV indicaram que os materiais baseados em $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ apresentam partículas bem definidas de tamanho médio de 1 μm . Também foi possível visualizar partículas de morfologia hexagonal nos materiais de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, oriundas do sistema cristalino trigonal (grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m}1$) corroborada por DRX.

Os resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e de espectroscopia de absorção de raios X próximo a borda (XANES) evidenciaram a presença de espécies oxidadas de enxofre (SO_4^{2-}) preferencialmente na superfície dos materiais, em especial nas matrizes de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. A oxidação do enxofre nos oxissulfetos se deve a processos de oxirredução entre o enxofre elementar e a atmosfera redutora de $\text{CO}_{(g)}$ gerada durante a síntese assistida por micro-ondas.

Os materiais luminescentes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) apresentam bandas de emissão atribuídas às transições $^5\text{D}_{2,1,0} \rightarrow ^7\text{F}_j$ do íon Eu^{3+} . As bandas de emissão provenientes dos níveis emissores mais energéticos $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$ sugerem que as matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ apresentam baixo acoplamento vibrônico, ou baixa energia de fônons. A eficiência quântica de emissão do nível $^5\text{D}_0$ destes materiais varia de 21 a 36 %, sendo este maior valor observado para o material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ dopado com 0,5 % de Eu^{3+} . O tempo de vida de emissão do nível $^5\text{D}_0$ dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ aumenta quando são adicionados os co-dopantes Mg^{2+} e $\text{Ti}^{3+/IV}$. Isso indica a existência do processo de transferência de energia $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$, que apresenta grande importância nos mecanismos de luminescência persistente destes materiais.

Os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) apresentam bandas de emissão finas na faixa 900–1050 nm atribuídas à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} .

Este resultado evidencia que os materiais ativados pelo íon Yb^{3+} exibem luminescência com emissão na região do infravermelho próximo (*Near infrared* – *NIR*). A luminescência destes materiais é favorecida em maiores concentrações de íon Yb^{3+} (1,0 e 5,0 %). De acordo com as análises de micrografias de fluorescência, estes materiais apresentam uma emissão no NIR homogênea, indicando uma boa formação de fase e uma eficiente transferência de energia para o íon Yb^{3+} .

A luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) na região do vermelho é em torno de 1h, em especial a do matriz contendo Y^{3+} com diferentes concentrações de Eu^{3+} (0,5, 1,0 e 5,0 %). Os espectros de emissão da luminescência persistente mostram o decaimento das bandas emissão oriundas tanto do íon Eu^{3+} quanto do íon Ti^{3+} . Ademais, foi observada a luminescência persistente na região do *NIR* para os materiais dopados com o íon Yb^{3+} . Esta característica permite a aplicação destes materiais em áreas como sondas biológicas e em sensibilizadores de células solares. Também foi possível observar bandas de emissão largas na região do visível, provenientes da emissão *d-d* do íon Ti^{3+} .

Os mecanismos de luminescência persistente foram propostos para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y; Ln^{3+} : Eu, Yb). Existem dois tipos de mecanismo possíveis, o mecanismo via armadilhamento de buracos e via armadilhamento de elétrons. O mecanismo via armadilhamento de buracos é relativo aos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , devido à sobreposição dos seus principais níveis de energia em relação à banda de valência das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. Este mecanismo possui uma eficiência mais baixa, devido à baixa mobilidade dos buracos pela banda de valência, porém explica a existência do fenômeno da luminescência persistente nos materiais sem co-dopantes ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$).

O mecanismo via armadilhamento de elétrons ocorre nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{3+/IV}$ para a emissão oriunda do íon Ti^{3+} devido à posição dos seus níveis excitados em relação à banda de condução das matrizes

TR₂O₂S. Este mecanismo é mais eficiente em comparação ao mecanismo via armadilhamento de buracos, devido à alta mobilidade dos elétrons pela banda de condução, além do maior número de armadilhas de elétrons disponíveis, gerando uma luminescência persistente duradoura para a emissão do Ti³⁺. Nos materiais TR₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺,Ti^{3+/IV} observa-se o processo de transferência de energia Ti³⁺ → Eu³⁺, o que leva a uma luminescência persistente tanto para a emissão do íon Ti³⁺ quanto para os íons Eu³⁺.

Como não ocorre o processo de transferência de energia Ti³⁺ → Yb³⁺, a luminescência persistente dos materiais TR₂O₂S:Yb³⁺,Mg²⁺,Ti^{3+/IV} ocorre com o mecanismo de armadilhamento de buracos simultâneo ao de armadilhamento de elétrons, obtendo uma luminescência persistente oriunda de ambos os íons Yb³⁺ e Ti³⁺ pelos dois mecanismos.

Perspectivas

- Dar continuidade no doutorado o estudo de materiais fotônicos à base de terras raras que apresentem o fenômeno da luminescência persistente na região do visível–*NIR*.
- Otimizar os parâmetros de síntese assistida por micro-ondas para as matrizes TR₂O₂S (TR³⁺: La, Gd e Y), visando diminuir ainda mais o tempo de preparação destes materiais;
- Aperfeiçoar os mecanismos de luminescência persistente dos materiais desenvolvidos neste trabalho a partir de novos estudos;
- Investigar novos materiais que apresentam luminescência persistente com emissão no infravermelho próximo;
- Estudar as aplicações destes materiais como sensibilizadores de células solares e sondas biológicas.

Anexo

Súmula curricular

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados Pessoais

Nome: Ian Pompermayer Machado

Local e Data de nascimento: Vila Velha, ES – 20 de Julho de 1992

2. Educação

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Graduação: Química – Bacharelado

3. Ocupação

Núcleo de competências em Química do Petróleo (NCPQ–UFES)

Estagiário, Laboratório de Instrumentação (2012–2013)

4. Trabalhos apresentados em congressos

- I. Silva, I.G.N.; **Machado, I. P.**; Rodrigues, R.V.; Mustafa, D.; Brito, H.F.; “*Low Temperature Synthesis of $Y_2O_2SO_4:Eu^{3+}$ Nanophosphor Using 5-sulfoisophthalic Acid Precursors*”. XIII Brazilian MRS Meeting (SBP-Mat) – João Pessoa, PB, Brasil (2014).
- II. **Machado, I. P.**; Carvalho, J.M.; Silva, I.G.N.; Rodrigues, L.C.V.; Brito, H.F.; “*Red Persistent Luminescence of $R_2O_2S:Eu^{3+},Mg^{2+},Ti^{IV}$ materials (R^{3+} : La, Gd and Y) prepared by microwave-assisted synthesis*”. XIV Brazilian MRS Meeting (SBP-Mat) – Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2015).
- III. Merízio, L.G.; **Machado, I.P.**; Rodrigues, L.C.V.; Hölsä, J.; Brito, H.F.; “*Alternative Synthesis Methods of Persistent Luminescence Materials*”. 4th Internacional Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM) – Budva, Montenegro (2015).