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

LEONNAM GOTARDO MERÍZIO

***Design* de materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ com
luminescência persistente eficiente: efeitos da
estrutura eletrônica e metodologia de síntese**

Versão corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
14/05/2019

LEONNAM GOTARDO MERÍZIO

***Design* de materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ com
luminescência persistente eficiente: efeitos da
estrutura eletrônica e metodologia de síntese**

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

*Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Coorientador: Prof. Dr. Lucas C. V. Rodrigues*

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

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

M561d	<p>Merizio, Leonnam Gotardo Design de materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ com luminescência persistente eficiente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese / Leonnam Gotardo Merizio. - São Paulo, 2019. 180 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Brito, Hermi Felinto Coorientador: Rodrigues, Lucas Carvalho Veloso</p> <p>1. Luminescência Persistente. 2. Terras Raras. 3. Materiais Cerâmicos. 4. Espectroscopia Eletrônica. 5. Química Inorgânica. I. T. II. Brito, Hermi Felinto, orientador. III. Rodrigues, Lucas Carvalho Veloso, coorientador.</p>
-------	---

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Design de materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ com luminescência persistente eficiente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese"

LEONNAM GOTARDO MERIZIO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química.

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
(Orientador e Presidente)

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. Fabio Rodrigues
IQ - USP

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves
FFCLRP - USP

Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
07 de junho de 2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ivete e Pedro os quais tive o privilégio de ser filho. Agradeço por trilharem a jornada da vida sempre ao meu lado. Sou eternamente grato por cada precioso momento de amizade e companheirismo.

À minha família pelo apoio e carinho, em especial minhas tias Ilma e Penha, ao meu tio Sandro e à minha prima Camilla.

Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pelos ensinamentos científicos, lições de vida e pela oportunidade de conhecê-lo.

Ao coorientador Prof. Dr. Lucas C.V. Rodrigues, sem o qual este trabalho não seria possível. Agradeço sinceramente por todo aprendizado, amizade e acolhimento.

Aos professores Jivaldo do Rosário Matos, Fábio Rodrigues e Pedro Vidinha pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos professores membros da banca avaliadora da defesa de doutorado, Fábio Rodrigues, Rogéria Rocha Gonçalves e Paulo Cesar de Sousa Filho pelas discussões e colaborações na tese.

Aos grandes amigos do “DS” Everton, Ian, Bruno, Helliomar, Andreza, Cássio e Juan os quais tive o imenso prazer de conviver durante o doutorado. Sem vocês o doutorado seria mais amargo.

Aos amigos e colegas que passaram pelo Laboratório dos Elementos do Bloco-*f*, Ian, Andreza, Helliomar, Cássio, Everton, Cezar, Docinho, Israel, Lucca, Zé, Ivan, Pedro, Cesar, Zahid, Tiago, Danilo, Liana e Latif, pelo agradável convívio durante essa trajetória.

Aos amigos de graduação Bruno, Ian, Júlia, Dedel, Fernando, Zeca, Aryane, Laura e Francine por compartilhar nossa batalha proporcionando momentos mais agradáveis.

Aos grandes amigos de Guarapari, Kiddy, Tales, Joyce, Mara, Flavio, Layonn, James, Augusto pela amizade de longa data.

Aos amigos que fiz no IQ, Broto, Gizele, Ronald, Roberta, Artur, João, Tomaaaz, e Alfredo, entre tantos outros. Obrigado pelas ajudas, conversas, risadas e cafés.

Aos amigos de república 83B, Melete, Bolinha, Tinky-Winky, Batata, Rubinho, Seu Lunga, Cariri, Ottera, Pejô, Tropeço e Fufu, pelas risadas compartilhadas e amizade.

Às agências de fomento CAPES pela bolsa concedida (Proex #3300201019P0) e CNPq pelo suporte financeiro (Universal #427733/2016-2).

Aos amigos do Ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA–IPEN), professora Maria Claudia França da Cunha Felinto, Francine e Leonardo pelas contribuições científicas, pelas conversas e risadas.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Fotônicos, Danilo, Miguel, Luidgi e Douglas por todas as colaborações e pela amizade.

Ao professor Dr. Flávio Maron Vichi Laboratório de Química de Materiais e Energia do Instituto de Química da USP pelas medidas de difração de raios X.

Ao professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório e, aos integrantes do LAREX Jorge Coletti e Dr. Victor Bridi Telles pelas análises térmicas realizadas.

À professora Dra. Elisabeth Mateus Yoshimura do Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da USP pelas medidas de termoluminescência.

Ao Laboratório Nacional de Biociências do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (LNBio – CNPEM) e à Dra. Sami Yokoo pelas medidas de NTA.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e à equipe das linhas TGM, DXAS, XAFS2 e XRD1 em especial Dra. Verônica, Dr. Douglas, Dr. Alexey, Dr. Alexandre, Simone e Natália pelo suporte nas madrugadas de medidas.

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

À Júlia, por todo apoio, amizade, companheirismo e momentos de alegria compartilhados.

Por fim, à USP, por toda experiência vivida neste ciclo que se encerra.

***“A luminescência persistente
é um paradoxo, pois os defeitos
são as virtudes”***
Brito, H.F.

RESUMO

Merízio, L.G. ***Design de materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ com luminescência persistente eficiente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese***. 2019. 180p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Materiais cerâmicos têm se mostrado atrativos para o desenvolvimento de novos materiais funcionais avançados no estado-da-arte especialmente devido às suas propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas moduláveis. Materiais luminescentes (incluindo os materiais fosforescentes, fluorescentes e persistentes), são promissores para muitas aplicações tecnológicas como LEDs, sinalização de atenção, biomarcadores *etc.*; assim, o estudo dos seus fenômenos ópticos tem um papel fundamental na engenharia de materiais mais eficientes. Os materiais que apresentam o fenômeno de luminescência persistente são capazes de emitir luz por longos períodos de tempo após cessada a fonte de irradiação. O método cerâmico, no qual altas temperaturas ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e longos tempos de tratamento térmico ($> 10\text{ h}$) são requeridos, é o método de síntese mais usado para obtenção dessa classe de materiais. Portanto, há a necessidade do desenvolvimento de métodos mais rápidos, de menor consumo de energia e mais baratos para síntese desses compostos. Nesta tese, compostos com luminescência persistente de fórmula geral $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ foram preparados pelos métodos cerâmico-CCM (TR^{3+} : Y, La–Lu) de coprecipitação-CPC (TR; Dy) e de estado sólido assistido por micro-ondas-MASS (TR: Dy) com o objetivo de investigar a influência dos métodos de síntese nas suas propriedades fotônicas. A caracterização dos materiais foi feita para explorar aspectos fundamentais dos compostos por uma ampla variedade de técnicas utilizadas, tais como, TGA, DTA, FTIR, XRD, SEM, NTA, XAS, PL e TL. De forma concisa, os principais resultados desta tese incluem a obtenção da fase cristalina desejada para o material particulado, com especial atenção às amostras obtidas em apenas 25 minutos de síntese pelo método MASS, correspondendo a um processo quase 20 vezes mais rápido do que o método cerâmico

tradicional. Os materiais apresentaram uma larga banda de excitação entre 225 e 450 nm, atribuída às transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)$ do íon Eu^{2+} , indicando que estes materiais absorvem luz do UV ao visível. O comportamento de emissão destes materiais é bem descrito pela banda larga em 470 nm atribuída à transição $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} na região do azul. A eficiência da luminescência persistente se mostrou um parâmetro fortemente dependente do codopante utilizado e do método de síntese. Os resultados de termoluminescência e de decaimento de luminescência persistente indicam que os materiais codopados com Tm^{3+} e Dy^{3+} são aqueles com maior tempo de emissão da luminescência persistente e que o método MASS o que produz materiais mais eficientes. Sendo assim, foi possível demonstrar a obtenção e os aspectos fundamentais das propriedades fotônicas do composto $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ com luminescência persistente de mais de 125 minutos, usando um método de síntese mais rápido, mais barato e de menor consumo de energia.

Palavras-chave: Materiais luminescentes, Luminescência persistente, Dissilicatos de estrôncio e magnésio, Método de estado sólido assistido por micro-ondas – MASS, Európio divalente, Espectroscopia de Terras Raras.

ABSTRACT

Merízio, L.G. ***Designing efficient persistent luminescence materials: electronic structure and synthesis methodology effects***. 2019. 180p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Ceramic materials have been attractive to the development of new state-of-the-art advanced functional materials, especially due to their tunable optical, magnetic and electronic properties. Luminescent materials (including phosphorescent, fluorescent and persistent materials) are promising to many technological applications such as LEDs, warning signs, medical biomarkers, *etc.*; thus, the studies of their optical phenomena play an important role in efficient materials engineering. Materials presenting persistent luminescence phenomenon are capable to emit light for long periods of time after ceased the irradiation source. The Ceramic Method, in which high temperatures ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) and long-time thermal treatments ($>10\text{ h}$) are required, is the most common synthesis method used to obtain this class of materials. Therefore, the development of faster, energy-efficient and lower-prices synthesis methods is needed. In this work, persistent luminescent compounds with general formulae $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ were prepared *via*: ceramic method (CCM - RE^{3+} : Y, La–Lu), co-precipitation method (CPC, RE^{3+} : Dy) and microwave-assisted solid-state method (MASS - RE^{3+} : Dy) in order to investigate the influence of synthesis method parameters in their photonic properties. Important aspects of the materials characterization were explored using a wide range of techniques such as TGA, DTA, FTIR, PXRD, SEM, NTA, XAS, PL and TL. In summary, the main results of the thesis include the obtention of the desired phase powder materials, with special attention to the samples prepared via MASS method within 25 min of synthesis time, almost 20 times faster than the CCM method. The materials have shown a broad absorption band (from 225 to 450 nm) assigned to the $\text{Eu}^{2+} 4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2\text{D})$ transition, showing that the materials absorb light from UV to visible. The emission behavior of these materials is well described by its 470 nm-

centered broad emission band in the blue region of the visible range. The persistent luminescence efficiency is strongly dependent on the co-dopants as well as synthesis methods. The thermoluminescence and the persistent emission decay analysis indicate that Tm^{3+} and Dy^{3+} co-doped materials have the longest emission time and that MASS synthesis produce the most efficient materials. All pointed, we have demonstrated the obtention and the fundamental aspects of photonic properties of the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ materials with persistent luminescence lasting for more than 125 min using a faster, cheaper and lower-energy synthesis method.

Keywords: Luminescent materials, Persistent luminescence, Divalent europium, Strontium-Magnesium disilicates, Microwave-Assisted Solid-State method – MASS, Rare earth spectroscopy.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Materiais luminescentes	16
1.1.1. Defeitos em sólidos cristalinos	17
1.1.2. Luminescência e estrutura eletrônica de sólidos	19
1.2. Terras Raras	24
1.2.1. Propriedades espectroscópicas	27
1.2.2. Estrutura dos níveis energia das terras raras no <i>band gap</i> da matriz	29
1.3. Luminescência persistente	32
1.3.1. Histórico	33
1.3.2. Mecanismo de emissão	35
1.4. Síntese no estado sólido	39
1.4.1. Método Cerâmico	40
1.4.2. Método da coprecipitação seguido de calcinação (CPC)	40
1.4.3. Método do estado sólido assistido por micro-ondas (<i>Microwave assisted solid-state synthesis – MASS</i>)	41
2. OBJETIVOS	45
3. PARTE EXPERIMENTAL	48
3.1. Preparação dos materiais	48
3.1.1. Reagentes	48
3.1.2. Preparação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ pelo método cerâmico convencional (CCM)	49
3.1.3. Preparação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ pelo método da coprecipitação seguida por calcinação (CPC)	51
3.1.4. Preparação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas (<i>Microwave-Assisted Solid-State Synthesis – MASS</i>)	53
3.2. Técnicas experimentais	55
3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)	55
3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	56
3.2.3. Difratomia de raios X – método do pó (XPD)	56
3.2.4. Análise de Rastreamento de Nanopartículas (NTA)	58
3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	58
3.2.6. Estrutura de absorção de raios X próximos à borda (XANES)	59
3.3. Propriedades Fotoluminescentes	61
3.3.1. Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo com radiação síncrotron (VUV)	61

3.3.2.	Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vis	61
3.3.3.	Análise de termoluminescência (TL)	62
4.	CARACTERIZAÇÃO	64
4.1.	Análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA).....	64
4.2.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	70
4.3.	Estrutura Cristalina, Difratometria de raios X – método do pó (DRX) e refinamento <i>Rietveld</i>	73
4.4.	Análise de Rastreamento de Nanopartículas (<i>Nanoparticle Tracking Analysis</i> – NTA).	83
4.5.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	86
4.6.	Estrutura de absorção de raios X próximos à borda (XANES).	90
5.	PROPRIEDADES LUMINESCENTES	99
5.1.	Investigação das propriedades fotoluminescentes (PL).....	99
5.1.1.	Espectroscopia de excitação	99
5.1.2.	Espectroscopia de emissão	102
5.2.	Espectroscopia na região do UV-Vácuo utilizando radiação síncrotron	108
5.3.	Análise de termoluminescência (TL)	119
5.4.	Luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	125
5.5.	Mecanismo da luminescência persistente para $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	131
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	143
6.1.	Conclusões	143
6.2.	Perspectivas	145
7.	REFERÊNCIAS.....	147

Capítulo 1

Introdução

1.1 Materiais luminescentes

1.2 Terras Raras

1.3 Luminescência persistente

1.4 Síntese no estado sólido

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (TR) desempenharam funções importantes em aplicações tecnológicas durante o processo de desenvolvimento científico. Suas primeiras aplicações industriais datam do fim do século XIX, quando o químico austríaco Carl Auer von Welsbach desenvolveu mantas para lampiões baseada na mistura de nitratos de tório e cério. A recuperação de tório de areias monazíticas gerava como subproduto uma liga metálica denominada “*mischmetal*”, que apresentava em sua composição majoritariamente os elementos La, Ce, Pr e Nd. Devido à grande similaridade química, um grande obstáculo para o emprego destes elementos consiste em sua purificação [1–4].

Atualmente, devido suas propriedades óticas e magnéticas, os terras raras são amplamente aplicados como, agente de contraste em exames de ressonância magnética, sistemas magnéticos como super ímãs, fazendo parte de motores elétricos, discos rígidos, usinas geradoras de energia elétrica, além de marcadores óticos, lasers, lâmpadas fluorescentes, diodos emissores de luz (LEDs e OLEDs), entre outros [2,3,5–10].

Neste contexto, o desenvolvimento de materiais com luminescência persistente vem ganhando destaque após o descobrimento de materiais com alta eficiência, como o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, que pode emitir luz por mais de 24 horas após cessada sua fonte de irradiação. Além de aplicações como iluminação de segurança e itens decorativos, os materiais com luminescência persistente vêm sido aplicados nas mais diferentes áreas do conhecimento, como em dosímetros de radiação, marcadores de segurança em cédulas e documentos, e até em sondas para bioimageamento *in vivo* [11–16]. Os dissilicatos de alcalinos terrosos dopados com íons terras raras, como o $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ vem chamando atenção devido a sua grande estabilidade química, seu longo tempo de emissão de luminescência persistente, além de apresentar uma faixa longa da banda de absorção na região do VUV até UV-Vis, o que permite suas aplicações como conversores de luz solar [11,17–19].

Embora ainda não haja um consenso a respeito do mecanismo da luminescência persistente, sabe-se que seu longo tempo de emissão se deve ao armazenamento de energia nos *traps* (armadilhas de elétrons ou buracos), oriundos dos defeitos da rede cristalina ou até mesmo nos íons com alta afinidade eletrônica. Vale destacar que os íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) utilizados como codopantes em materiais com luminescência persistente também podem tanto atuar como *traps*, com substituição eficiente devido a sua grande similaridade química como favorecer a criação de *traps* por compensação de carga [17,20–24].

A principal metodologia de preparação dos materiais que apresentam luminescência persistente envolve o método convencional cerâmico, que depende do aquecimento em fornos resistivos em temperaturas superiores a 1000 °C, por longos períodos de tempo, acima de 10 horas [18,25–28]. O método da coprecipitação permite o preparo de precursores homogêneos a temperatura ambiente, possibilitando alterar propriedades morfológicas e espectroscópicas [29–32], porém ainda necessita de uma etapa de calcinação a alta temperatura para que se obtenha o fenômeno da luminescência persistente. Desta forma, faz-se necessária a busca por novas metodologias de síntese que possam reduzir o gasto energético envolvido, e que aprimorem as propriedades da luminescência persistente. Uma alternativa desenvolvida nos últimos anos é a síntese no estado sólido assistido por micro-ondas (*MASS – Microwave-Assisted Solid-State Synthesis*). Este método de síntese permite um aquecimento pontual diretamente na amostra, reduzindo o tempo de síntese para em torno de 25 minutos [11,33,34].

Neste trabalho foram preparados pelo método cerâmico convencional (CCM) materiais com luminescência persistente baseados na matriz $Sr_2MgSi_2O_7$ dopada com Eu^{2+} e codopada com íons TR^{3+} (TR^{3+} : Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu). Com o objetivo de aprimorar as propriedades de luminescência persistente destes materiais, foi selecionado o $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ para ser também preparado pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS), bem como pelo método da coprecipitação seguida de calcinação (CPC).

Os materiais foram caracterizados a fim de se obter informações estruturais pelas técnicas FTIR, TG/DTA, DRX, NTA e SEM. Para se investigar o processo de redução do íon Eu^{3+} durante a síntese dos materiais espectroscopia de absorção de raios X dispersiva realizada na região de XANES. Por fim, um estudo sistemático envolvendo espectroscopia de fotoluminescência convencional e na região do UV-Vácuo utilizando radiação síncrotron e termoluminescência foram realizados com o intuito de desenvolver o mecanismo da luminescência persistente para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$.

1.1. Materiais luminescentes

A luminescência é definida pela IUPAC como a “emissão espontânea de luz por uma espécie em um estado eletronicamente excitado” [35]. De acordo com a fonte de excitação, a luminescência pode ser classificada em diversas categorias, como fotoluminescência, eletroluminescência, quimioluminescência, triboluminescência, bioluminescência, entre outros.

A fotoluminescência, por sua vez, é caracterizada pela emissão luminescente por um material devido à absorção de fótons de luz. Diversos compostos podem apresentar o fenômeno da fotoluminescência, como compostos orgânicos, complexos metálicos e sólidos inorgânicos. Em compostos orgânicos, a fluorescência e a fosforescência são os principais fenômenos de fotoluminescência, distinguindo-se de seu mecanismo de emissão. A fluorescência ocorre com a emissão envolvendo transições permitidas por spin ($\Delta S = 0$), portanto, exibindo curto tempo de vida da ordem de ns. Compostos que exibem o fenômeno da fosforescência envolvem transições proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$), levando assim a transições com longos tempos de vida, podendo-se observar uma emissão por até minutos após cessada sua fonte de excitação.

Erroneamente confundida com fosforescência, a luminescência persistente é um fenômeno completamente distinto, relatado apenas em materiais inorgânicos. O longo tempo de emissão

observado em materiais que exibem o fenômeno da luminescência persistente provém do armazenamento de energia em defeitos da rede cristalina, que é liberado lentamente. O mecanismo da luminescência persistente será melhor detalhado no [tópico 1.3](#).

Diversos mecanismos de emissão são observados envolvendo materiais inorgânicos, como emissão de defeitos, emissões envolvendo transferência de carga entre matriz e íon ativador e transferência de energia entre íons sensibilizador e ativador. Portanto, para entender processos de luminescência em sólidos, é necessário entender a formação de defeitos e a estrutura eletrônica da matéria condensada [\[6,36,37\]](#).

1.1.1. Defeitos em sólidos cristalinos

Por mais perfeito que sejam, todos os materiais apresentam defeitos estruturais em sua constituição. Defeitos pontuais como vacâncias catiônicas, aniônicas e íons intersticiais podem ocorrer normalmente durante a formação de um material e são chamados “defeitos intrínsecos”. Por outro lado, a dopagem com íons substitucionais podem gerar os chamados “defeitos extrínsecos”, ou seja, gerados por uma influência externa à matriz, como por efeitos de compensação de carga. A notação mais utilizada para representação destes defeitos é a de *Kröger-Vink* [\[38,39\]](#), utilizando a terminologia E_S^C da seguinte forma:

- $\underline{E}$: Representa uma espécie, podendo ser átomo, vacância (V), elétron (e^-) ou buraco (h^+).
Vacância é definida como um sítio vazio originalmente preenchida por um átomo e um buraco é a ausência de um elétron, gerando uma carga positiva.
- $\underline{S}$: Sítio ocupado pela espécie. Caso a espécie ocupe uma posição intersticial utiliza-se o símbolo i .
- $\underline{C}$: Diferença de carga em relação ao sítio anterior. Uma carga relativa positiva é indicada por um ponto ($\bullet$). Um apóstrofe ($'$) é usado para indicar uma carga relativa negativa. Caso a substituição gere uma carga relativa igual a zero, o símbolo ($\times$) é utilizado.

Defeitos intrínsecos são termodinamicamente ativados e ocorrem em pares, mantendo a neutralidade de carga e sem alterar a composição global do material. Estes defeitos são classificados como defeitos do tipo Schottky e tipo Frenkel.

Defeitos do tipo Frenkel são caracterizados pelo deslocamento de um átomo para uma posição intersticial, gerando assim uma vacância em seu sítio original (Figura 1.1a). Por exemplo, em um cristal de NaCl, um íon Na^+ pode ser deslocado para uma posição intersticial. Como no sítio do íon sódio havia anteriormente um íon positivo, sua saída gera uma vacância de carga relativa negativa (V'_{Na}). Por outro lado, a entrada do íon sódio em uma posição intersticial gera uma carga relativa positiva, representado como Na_i^+ , mantendo assim a neutralidade da rede [40–42].

Em um sólido cristalino de estequiometria 1:1 (cátion:ânion), defeitos de Schottky consistem na ocorrência de um par de vacâncias geradas pela saída de um cátion e um ânion de seus sítios originais. Seguindo o exemplo de um cristal de NaCl, a saída do íon sódio gera uma vacância em seu sítio com carga relativa negativa (V'_{Na}) [40–42]. A fim de manter a neutralidade da rede, um íon cloreto pode ser retirado de seu sítio originando uma vacância de carga relativa positiva V_{Cl}^+ (Figura 1.1b).

Figura 1.1 Representação de defeitos intrínsecos do tipo a) Frenkel e b) Schottky em uma rede cristalina de NaCl (adaptado de [42]).

Na preparação de novos materiais fotônicos é comum a substituição de elementos da matriz por íons externos, gerando assim defeitos extrínsecos. Segundo a regra de Vegard, uma solução sólida entre dois constituintes pode ocorrer sem distorções de rede ou segregação de fases respeitando um limite de compatibilidade entre seus elementos, sendo eles: i) diferença de raios iônicos de até 15 %; ii) compatibilidade de carga entre os elementos; iii) estrutura dos dopantes deve ser similar. Quando a regra de Vegard não é respeitada a substituição é limitada sendo levado em conta outros fatores.

A substituição com dopantes de valência diferente à do substituinte geram defeitos por efeito de compensação de carga. Por exemplo, ao dopar uma matriz de NaCl com CaF_2 há uma incompatibilidade de valências entre os íons Na^+ e Ca^{2+} , com uma carga parcial positiva ($\text{Ca}_{\text{Na}}^\bullet$), gerando vacâncias de sódio e íons fluoretos intersticiais para garantir a neutralidade da rede, representado nas equações 1.1 e 1.2.

É importante ressaltar que os defeitos pontuais alteram a estrutura dos níveis de energia dentro do *band gap* da matriz, o qual será melhor discutido no [tópico 1.1.2](#). Uma vez que vacâncias aniônicas apresentam uma carga parcial positiva, estas inserem níveis de energia próximos à base banda de condução. Da mesma forma, vacâncias catiônicas possuem uma carga relativa negativa, apresentando-se energeticamente próximos ao topo da banda de valência. Ademais, íons dopantes podem apresentar sua estrutura eletrônica entre o *band gap* da matriz, ativando opticamente estes materiais [\[43\]](#).

1.1.2. Luminescência e estrutura eletrônica de sólidos

Materiais luminescentes são normalmente constituídos por sólidos semicondutores ou isolantes, que diferem-se por seus valores de energia de *band gap* (E_g), ou seja, pela diferença

de energia entre a banda de valência (BV), composta por orbitais preenchidos de elétrons dos átomos da matriz, e banda de condução (BC), composta por orbitais vazios (Figura 1.2) [6].

Figura 1.2. Diagrama de energia envolvendo as bandas de valência e banda de condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes.

De forma simplificada, materiais condutores possuem pequenos valores de *band gap*, entre 0 e 0,3 eV, o que permite o acesso dos elétrons à banda de condução à temperatura ambiente. Semicondutores possuem uma diferença energética entre as bandas de valência e a banda de condução em torno de 0,3 a 5 eV, nos quais a densidade de carga elétrica pode ser alterada por um estímulo externo, como aquecimento ou absorção de luz. Materiais que apresentem um valor de *band gap* superior a 5 eV são considerados isolantes [42].

Ao incidir uma radiação eletromagnética sobre um material, um elétron da BV pode ser excitado à BC. Desta forma, o *band gap* de um material pode ser determinado utilizando técnicas espectroscópicas como espectroscopia de absorção, excitação e reflectância difusa. Dependendo do seu valor energético, o *band gap* da matriz pode ser registrados em diferentes regiões espectrais, como no infravermelho próximo (NIR) (0,3 – 1,58 eV), visível (1,59 – 3,26 eV), ultravioleta (3,26 – 6,53 eV) e no UV-Vácuo (6,26 – 12,4 eV) [44,45].

Existem diferentes mecanismos para o fenômeno da luminescência de materiais envolvendo matrizes não-dopadas e dopadas com íons ativadores e íons sensibilizadores. Em

matrizes não-dopadas, as emissões ocorrem normalmente devido a criação de pares elétron-buraco denominados “éxcitons”, da seguinte forma: 1) Ao excitar a matriz, um elétron pode ser promovido da BV para BC, deixando um buraco (carga positiva) na BV, formando um par elétron-buraco; 2) o elétron e buraco podem se atrair por uma atração Coulômbica devido a oposição em suas cargas, formando um éxciton. 3) a recombinação elétron/buraco provoca uma emissão radiativa chamada “emissão de éxcitons” (ou excitônica) (Figura 1.3) [37–39].

Figura 1.3. a) Esquema ilustrando os níveis de energia envolvidos no mecanismo da luminescência por emissão de éxcitons e b) esquema ilustrando a matriz hospedeira com excitação, criação do éxciton e emissão pela recombinação do par $e^- - h^+$ (adaptado de [46]).

É conhecido que muitas matrizes inorgânicas são opticamente inativas e, portanto, necessitando assim de dopagens com íons ativadores que atuam como centros emissores. Este tipo de material envolve um mecanismo simples, por meio da excitação direta do íon ativador, promovendo um elétron para estados excitados, emitindo luz ao retornar ao estado fundamental, como ilustrado na Figura 1.4 [6,21,37].

Figura 1.4. a) Esquema ilustrando os níveis de energia envolvidos no mecanismo da luminescência com excitação direta de íons ativadores dopados na matriz hospedeira e, b) esquema ilustrando a matriz hospedeira e íon ativador dopante, com excitação e emissão de luz (adaptado de [46]).

Uma grande variedade de íons ativadores, como os íons TR^{3+} , possui a desvantagem de apresentar baixo coeficiente de absortividade molar, levando a uma baixa intensidade de luminescência, sob excitação diretamente no próprio íon. Uma alternativa para se obter alta intensidade de luminescência dos íons ativadores é a possibilidade de transferência de energia via transferência de carga da matriz para o íon ativador (*Ligand–Metal Charge Transfer – LMCT*), como ilustrado na Figura 1.5. Este mecanismo pode ser representado através dos seguintes passos: 1) um elétron da banda de valência da matriz é transferido para o íon ativador A, formando um estado virtual do íon reduzido [A^- virtual, ou par $\text{A} + \text{e}^-$]; 2) a espécie A^- virtual transfere energia para um estado excitado do íon ativador, que pode decair não radiativamente até um estado emissor; 3) o elétron retorna ao estado fundamental do íon A com emissão de luz [6,21,37,47].

Figura 1.5. a) Esquema ilustrando os níveis de energia envolvidos no mecanismo da luminescência de íons ativadores envolvendo transferência de carga entre matriz e íon e, b) esquema ilustrando a matriz hospedeira e íon ativador dopante, com excitação da matriz, transferência de carga e emissão de luz (adaptado de [46]).

Uma maneira de contornar o problema da baixa absortividade molar de íons TR^{3+} é a utilização de codopantes que atuem como íons sensibilizadores, que absorvam e transfiram energia eficientemente para o íon ativador. O mecanismo de emissão destes materiais geralmente ocorre da seguinte forma: 1) absorção eficiente do íon sensibilizador; 2) transferência de energia do íon sensibilizador para níveis excitados do íon ativador, seguida por um processo de decaimento não radiativo até seu estado emissor; 3) decaimento radiativo do nível emissor até o estado fundamental do íon ativador (Figura 1.6) [6,8,21,37,47].

Figura 1.6. a) Esquema ilustrando os níveis de energia envolvidos no mecanismo da luminescência envolvendo transferência de energia entre íons sensibilizadores e ativadores e, b) esquema ilustrando a matriz hospedeira, íons dopantes (sensibilizador e ativador), a excitação do íon S, transferência de energia entre íons $S \rightarrow A$ e emissão de luz (adaptado de [46]).

1.2. Terras Raras

Os terras raras (TR) são um grupo de 17 elementos composto pela série lantanídica (La – Lu), bem como pelos elementos Sc e Y. Devido à configuração eletrônica dos lantanídeos $[Xe]4f^n5d^16s^2$, o estado trivalente é o mais estável para toda a série, embora alguns íons possam ser encontrados no estado divalente como no caso do Eu^{2+} , Sm^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+} ou tetravalente para Ce^{IV} , Tb^{IV} e Pr^{IV} dependendo de sua estabilidade eletrônica (Tabela 1.1) [48].

A estabilidade eletrônica dos íons $TR^{2+/3+/IV}$ pode ser explicada observando os valores das 1°, 2°, 3° e 4° energias de ionização destes elementos, apresentados na Figura 1.7. As duas primeiras energias de ionização são praticamente constantes para todos os elementos da série, com apenas pequenas variações. A terceira e quarta energias de ionização apresentam uma quebra desta linearidade por apresentarem íons com configurações eletrônicas mais estáveis de orbitais vazios, como La^{3+} e Ce^{IV} ($4f^0$), semipreenchidos como Eu^{2+} , Gd^{3+} e Tb^{IV} ($4f^7$) e totalmente preenchidos, como Yb^{2+} e Lu^{3+} ($4f^{14}$). Assim, apesar do estado trivalente ser o mais comum, é possível encontrar íons nos estados de oxidação 2+ e 4+ relativamente estáveis.

Tabela 1.1. Configuração eletrônica, Termo espectroscópico no estado fundamental, raio iônico e abundância na crosta terrestre dos íons TR^{3+} [48].

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

Figura 1.7. 1°, 2°, 3° e 4° energias de ionização dos lantanídeos [48].

Como os elétrons dos orbitais $4f^N$ são blindados do ambiente químico pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 1.8), os TR^{3+} apresentam propriedades químicas muito semelhantes. Este efeito de blindagem dificulta a sobreposição dos orbitais $4f$ com os orbitais do campo ligante, o que confere a estes íons um forte caráter iônico formando ligações não direcionais.

Figura 1.8. Distribuição de probabilidade radial dos orbitais hidrogenóides $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ e $6p$ para um íon TR^{3+} (adaptado de [1]).

O termo “raras” pode gerar confusão, uma vez que o túlio, elemento mais raro da série, é mais abundante na crosta terrestre do que a prata. Por sua vez, o cério apresenta-se como um dos 25 elementos mais abundantes, sendo tão comum quanto o cobre e zinco. O termo “raras” advém da dificuldade de purificação destes elementos devido a propriedades químicas muito semelhantes.

Portanto, o que permite a purificação destes elementos são diferenças entre os raios iônicos dos TR^{3+} denominada “contração lantanídica”. Como um elétron $4f$ blindava fracamente outro elétron $4f$, a carga nuclear efetiva cresce consideravelmente com o aumento do número atômico, o que acarreta em diferenças de aproximadamente 16 % entre os raios iônicos no decorrer da família (La^{3+} : 1,16 Å e Lu^{3+} 0,977 Å, NC: 8) [49]. Portanto, as TR são naturalmente encontradas

como uma mistura destes elementos, subdividida em dois grupos devido a semelhança entre raios. O grupo contendo elementos mais leves é chamado de terras raras "céricas" (La – Eu), e são encontradas em minerais como a monazita e bastnaesita. O grupo de elementos mais pesados é denominado terras raras "ítricas" (Y, Gd – Lu) presentes principalmente em minerais como a gadolinita e xenotima [1–4,7,10,46,50,51].

Abordando suas propriedades espectroscópicas, as TR são extensivamente aplicados em lâmpadas fluorescentes, marcadores luminescentes anti-falsificação em documentos, monitores e displays, diodos emissores de luz (LEDs), conversores de luz, sensores de temperatura, sensibilizadores de células solares, bioimageamento *in vivo*, e luminescência persistente (Figura 1.9) [2,4,5,46,50–52].

Figura 1.9. Principais aplicações dos terras raras em percentuais de a) volume e b) valor agregado (adaptado de [2]).

1.2.1. Propriedades espectroscópicas.

Uma das principais características dos íons terras raras são suas propriedades espectroscópicas intrínsecas. Como mencionado, os elétrons dos orbitais internos 4f dos TR^{3+} são blindados do ambiente químico pelos elétrons dos subníveis $5s^2$ e $5p^6$ [9]. Esta blindagem faz com que estes íons apresentem uma estrutura eletrônica muito bem definida de

Apesar de apresentarem uma enorme vantagem em seu estudo espectroscópico, as transições 4f–4f são proibidas pela regra de Laporte, a qual permite somente transições por dipolo elétrico entre orbitais de paridades opostas ($\Delta l = \pm 1$) [54]. Porém, a interação com o campo ligante sem centro de inversão provoca distorções de simetria esférica, onde ocorre uma combinação linear entre as funções de onda de orbitais de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d^1$), e a regra de Laporte pode ser relaxada. Isto faz com que as transições intraconfiguracionais 4f–4f apresentem baixos coeficientes de absortividade molar, resultando em bandas de absorção e emissão de baixas intensidades [9,55].

1.2.2. Estrutura dos níveis energia das terras raras no *band gap* da matriz

Apesar da Figura 1.10 representar as posições dos níveis de energia dos estados fundamentais $4f^n$ dos íons $\text{Ln}^{2+/3+}$ com a mesma energia relativa (zero), é sabido que os valores destes níveis de energia variam ao decorrer da série lantanídica. Como os elétrons $4f^n$ são blindados do ambiente químico, as diferenças nos valores de energia entre os níveis fundamentais dependem basicamente de fatores intrínsecos ao íon, como potencial de oxidação e carga nuclear efetiva. Consequentemente, a variação entre as energias relativas dos estados fundamentais dos íons lantanídeos divalentes (Ln^{2+}) ou trivalentes (Ln^{3+}) não variam entre si com a mudança da matriz hospedeira (mantendo o mesmo estado de oxidação), consistente com um padrão de zigue-zague (Figura 1.11) semelhante aos da terceira e quarta energias de ionização da série, respectivamente (Figura 1.7) [5,21,56].

Os níveis dos estados fundamentais $4f^n$ dos íons Ln^{3+} possuem menor energia do que dos estados fundamentais dos íons Ln^{2+} (Figura 1.11), devido às repulsões coulômbicas com o objetivo de minimizar sua energia, um cátion é cercado por ânions e vice-versa. O íon lantanídeo divalente é então, efetivamente cercado por uma quantidade de carga 2-, e o íon lantanídeo trivalente por uma quantidade de carga 3-. Desta forma, alterando-se as matrizes

hospedeiras, a diferença de energia entre seus estados fundamentais $4f^n$ dos íons Ln^{2+} e íons Ln^{3+} varia para um mesmo elemento [57].

Já a energia dos elétrons na subcamada 5d dos íons lantanídeos são fortemente afetados pelo campo cristalino da matriz, e fracamente influenciados pelas propriedades eletrônicas de cada íon $\text{Ln}^{2+/3+}$ (Figura 1.11). Desta forma, os valores de energia dos níveis 5d permanecem praticamente constantes em toda série lantanídica. Por exemplo, ao encontrar experimentalmente apenas o nível fundamental de um íon Ln^{2+} e um íon Ln^{3+} é possível desenvolver um diagrama de energias dos estados fundamentais de todos os demais íons lantanídeos. A Tabela 1.2 mostra a diferença de energia entre os estados fundamentais dos íons Ln^{2+} e Ln^{3+} relativas ao íon Eu^{2+} e Gd^{3+} respectivamente.

Tabela 1.2. Diferença de energia entre os estados fundamentais dos íons Ln^{2+} e Ln^{3+} relativas ao íon Eu^{2+} e Gd^{3+} , respectivamente. [20].

TR	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Estado fund. TR^{2+}	$^2\text{F}_{5/2}$	$^3\text{H}_4$	$^4\text{I}_{9/2}$	$^5\text{I}_4$	$^6\text{H}_{5/2}$	$^7\text{F}_0$	$^8\text{S}_{7/2}$	$^7\text{F}_6$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^5\text{I}_8$	$^4\text{I}_{15/2}$	$^3\text{H}_6$	$^2\text{F}_{7/2}$	$^1\text{S}_0$	-
$\Delta E_{\text{Eu}}^{2+}$ (eV)	5,19	3,87	2,65	2,27	2,24	1,21	0	4,32	3,12	2,28	2,23	2,43	1,67	0,47	-
Estado fund. TR^{3+}	-	$^2\text{F}_{5/2}$	$^3\text{H}_4$	$^4\text{I}_{9/2}$	$^5\text{I}_4$	$^6\text{H}_{5/2}$	$^7\text{F}_0$	$^8\text{S}_{7/2}$	$^7\text{F}_6$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^5\text{I}_8$	$^4\text{I}_{15/2}$	$^3\text{H}_6$	$^2\text{F}_{7/2}$	$^1\text{S}_0$
$\Delta E_{\text{Gd}}^{3+}$ (eV)	-	6,57	4,73	3,23	2,8	2,6	1,33	0	4,91	3,48	2,39	2,45	2,62	1,57	0,32

Para a determinação dos níveis de energia de um material, o primeiro passo é determinar o *band gap* da matriz hospedeira. A diferença de energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução pode ser determinado por meio dos dados dos espectros de absorção/excitação da matriz. Obtendo os valores da banda de absorção, o valor de energia referente ao *band gap* pode ser obtido como o pico máximo da derivada da banda. Uma vez obtido o valor de *band gap*, o segundo passo é determinar os níveis de energia dos estados fundamentais dos íons Ln^{2+} e Ln^{3+} , relativos à BV e BC da matriz.

Existem várias maneiras de determinar o estado fundamental de um íon $\text{Ln}^{2+/3+}$ referente ao *band gap* da matriz, porém, a mais utilizada é por espectroscopia eletrônica envolvendo transições de transferência de carga entre matriz e íon dopante. A transição LMCT refere-se à excitação de um elétron da banda de valência da matriz para um íon Ln^{3+} formando um íon Ln^{2+} virtual (ou um par $\text{Ln}^{3+} + e^-$).

Figura 1.11. Diagrama de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ em uma matriz e transições de transferência de carga (LMCT), $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d^1$ e $4f^N \rightarrow 4f^N$ [20,21,58].

A energia desta transição LMCT depende da natureza do material e corresponde à diferença de energia do topo da BV da matriz ao estado fundamental do íon divalente (Ln^{2+}) correspondente, como representado por (1) na Figura 1.11. Por exemplo, os valores de energia das transições LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ dos materiais $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são 6,11 e 6,95 eV

respectivamente, para transições entre o topo da banda de valência e o estado fundamental do íon Eu^{2+} [20].

Uma vez determinado a posição do estado fundamental $4f^n$ dos íons lantanídeos divalentes (Ln^{2+}), o valor da energia dos primeiros níveis de energia 5d podem ser obtidos *via* espectroscopia convencional pela transição interconfiguracional $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ de um íon Ln^{2+} , como representadas por (2) na Figura 1.11. De forma análoga, quando determinado a posição do estado fundamental $4f^n$ dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), o valor da energia dos primeiros níveis de energia 5d podem ser obtidos *via* espectroscopia convencional, representada por (3) na Figura 1.11.

1.3.Luminescência persistente

O fenômeno da luminescência persistente se caracteriza pela emissão de luz por materiais por várias horas após cessada uma fonte de irradiação sobre ele, o qual pode ser luz visível, ultravioleta, raios X, entre outros [23,59]. Apesar de muitas vezes confundida com a fosforescência, por apresentarem o mesmo efeito visual de emissão de luz prolongada, estes fenômenos possuem mecanismos completamente distintos. A fosforescência está associada a compostos orgânicos e complexos, onde seu tempo de emissão após cessada a irradiação advém de transições proibidas por spin (ex.: transições entre tripleto e singleto, $\Delta S \neq 0$), que apresentam um tempo de vida maior, podendo variar de segundos a poucos minutos.

A luminescência persistente, por sua vez, é um tipo de emissão termoestimulada, associada a materiais inorgânicos. Seu longo tempo de emissão, podendo chegar a mais de 24 horas, está relacionado com o armazenamento de energia em defeitos da rede cristalina (*traps*) gradativamente liberado com o ganho de energia térmica. O termo “Luminescência Persistente” (*Persistent Luminescence*) foi oficialmente aceito em 2011 no *International Workshop on Persistent Phosphors* (Phosphoros, Gent, Bélgica – 2011) [1,60,61].

1.3.1. Histórico

A história da luminescência persistente ultrapassa 1000 anos de existência, documentada em pinturas chinesas apresentadas ao então imperador japonês, sendo provavelmente o primeiro tipo de luminescência registrada. No entanto, o tipo de material utilizado nos pigmentos das pinturas é desconhecido e as informações são escassas [59,62,63].

O ano de 1603 marcou a história com o primeiro registro bem documentado de um material que exhibe o fenômeno da luminescência persistente: a Pedra de Bologna. Vincenzo Cascariolo, então alquimista italiano preparou um material capaz de “atrair a luz dourada do Sol” e emití-la durante a noite [62]. Este material foi preparado por meio da calcinação em atmosfera redutora de um mineral extraído do monte Padermo (região de Bologna, Itália). Posteriormente, foi descoberto que este mineral se referia à barita (BaSO_4), que ao passar por um tratamento térmico em atmosfera redutora gerava BaS . A presença do fenômeno da luminescência persistente era originada por meio de impurezas de Cu^+ [62].

Apesar do fenômeno da luminescência persistente ter sido documentado a mais de 400 anos, poucas publicações e aplicações eram encontradas a respeito. Por muitas décadas o material mais conhecido era o sulfeto de zinco dopado com cobre e posteriormente cobalto ($\text{ZnS}:\text{Cu}^+,\text{Co}^{2+}$), que apresentava pouco mais de 3 h de duração de emissão na região do verde. O fenômeno ganhou mais visibilidade a partir de 1996, devido a descoberta de materiais que apresentam altíssimos tempos de emissão de luminescência persistente, como o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [16]. Esta classe de materiais é capaz de emitir luz por mais de 24 horas também na região do verde e possuem alta estabilidade química, fácil de preparar e apresenta relativamente um baixo custo de produção. Poucos anos depois desta descoberta, Lin *et al.* reportou um novo material a partir de silicatos $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ capaz de emitir luz na região do azul com alta estabilidade química e tempo de persistência comparáveis ao $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [27].

Com o desenvolvimento de novos materiais capazes de emitir luz desde o infravermelho próximo até o ultravioleta ([Tabela 1.3](#)), o uso destes materiais ultrapassa apenas aplicações em pigmentos luminescentes e sinalização de segurança, sendo aplicados em marcadores luminescentes, sensibilizadores de células solares e até em bioimageamento para diagnósticos médicos [\[5,11,14,15,23,33,34\]](#).

Tabela 1.3. Materiais com luminescência persistente, íons ativadores, máximo de emissão e tempo de luminescência persistente.

Matriz	Dopantes	Máximo de Emissão da Lum. Persist. (nm)	Tempo de Persistência	Ref.
SiO ₂	(Defeitos)	290 + 390 (UV-A)	~ 1 h	[64]
SrO	Pb ²⁺	390 (UV-A)	> 1 h	[65]
SrAl ₁₂ O ₁₉	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	400 (azul)	> 3 h	[66]
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	435 (azul)	> 3 h	[67,68]
CaS	Bi ³⁺	448 (azul)	~ 20 min	[69–71]
Sr ₂ ZnSi ₂ O ₇	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	460 (azul)	> 5 min	[72,73]
Sr ₃ MgSi ₂ O ₈	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	460 (azul)	> 10 h	[74,75]
Sr ₃ Al ₁₀ SiO ₂₀	Eu ²⁺ , Ho ³⁺	465 (azul)	> 6 h	[76,77]
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	470 (azul)	> 24 h	[11,25–27,78]
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Hf ⁴⁺	470 (azul)	> 40 min	[79]
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	490 (azul)	> 20 h	[80–82]
Mg ₂ SnO ₄	Mn ²⁺	500 (verde)	> 5 h	[83]
Ba ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺ , Tm ³⁺	505 (verde)	> 5 h	[84,85]
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Eu ²⁺ , (Tb ³⁺)	515/535 (verde)	> 5 h	[86,87]
SrAl ₂ O ₄	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	520 (verde)	> 30 h	[16,88]
Lu ₂ O ₃	Tb ³⁺	550 (verde)	~ 5 – 7 h	[33,89–92]
Cd ₂ Ge ₇ O ₁₆	Mn ²⁺	585 (laranja)	> 3 h	[93]
Y ₂ O ₂ S	Ti ³⁺	540–650 (laranja)	> 5 h	[34,94–97]
CaTiO ₃	Pr ³⁺	612 (vermelho)	> 2 h	[98–102]
Y ₂ O ₃	Eu ³⁺	612 (vermelho)	> 90 min	[103]
Ca ₂ Si ₅ N ₈	Eu ²⁺ , Tm ³⁺	620 (vermelho)	> 1 h	[104,105]
Mg ₂ SiO ₄	Mn ²⁺	650 (vermelho)	~20 min	[106]
Zn ₃ Ga ₂ Ge ₂ O ₁₀	Cr ³⁺	696 + 713 (NIR)	> 360 h	[107,108]
LiGa ₅ O ₈	Cr ³⁺	716 (NIR)	> 1000 h	[109]
La ₃ Ga ₅ GeO ₁₄	Cr ³⁺	960–1030 (NIR)	> 8 h	[110,111]

1.3.2. Mecanismo de emissão

O fenômeno da luminescência persistente tem sido documentado a mais de quatro séculos, porém seu mecanismo da luminescência persistente continua em pleno desenvolvimento. Somente em 1939, foi proposto por Johnson um mecanismo que já levava em conta alguns níveis de energia dentro do *band gap* da matriz hospedeira [112]. A proposta deste mecanismo considera as seguintes etapas (Figura 1.12a): i) excitação de um elétron da BV para a BC deixando um buraco na banda de valência; ii) armadilhamento do elétron em buracos próximos à BC (*traps*) e, migração do buraco na BV para níveis preenchidos de impurezas energeticamente próximos; iii) retorno do elétron para BC; iv) decaimento radiativo do elétron da BC para o estado fundamental da impureza. O mecanismo é simples e insere conceitos como armadilhas de elétrons, porém não levava em consideração os níveis de energia dos íons ativadores, por exemplo [112].

Com o aumento do interesse devido a nova geração de materiais fotônicos, novos mecanismos foram propostos. Por exemplo, o primeiro mecanismo proposto para essa nova geração de materiais foi reportado por Matsuzawa *et al.* para o sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Figura 1.12b), que considerava as posições dos níveis de energia dos íons ativadores e dos defeitos (determinada por termoluminescência) em função do *band gap* [16]. O mecanismo propôs o armazenamento de buracos em íons Dy^{3+} , gerando íons Eu^+ e Dy^{4+} . Uma deficiência deste mecanismo foi a proposta da geração de espécies de európio monovalente (Eu^+), um íon extremamente instável. Ademais, as posições dos níveis de energia dos íons Eu^{2+} e Dy^{3+} são equivocadas. Deve-se considerar que os mecanismos desenvolvidos nos últimos anos, o nível fundamental do íon Eu^{2+} encontra-se próximo à BC.

Figura 1.12. Mecanismos de luminescência persistente proposto por a) Johnson (matriz de ZnS) e b) Matsuzawa (para o sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) [16,112].

Depois, Clabau *et al.* desenvolveram um mecanismo onde não se considerava a formação de espécies Eu^+ . Neste mecanismo, um elétron é excitado do nível fundamental $4f^7$ do íon Eu^{2+} para o estado excitados $5d$. Após a absorção *via* transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$, o elétron é transferido diretamente para os níveis atribuídos aos defeitos que estão localizados próximos em energia (ex.: $V_O^{\bullet\bullet}$), gerando uma espécie $\text{Eu}^{2+} + h^+$ (Figura 1.13a). A absorção de energia térmica é suficiente para promover o retorno deste elétron aos níveis excitados $4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} , com consequente decaimento radiativo para o estado fundamental $4f^7$ ($^8S_{7/2}$), gerando a luminescência persistente [113] (Figura 1.13a). Este mecanismo também considera a emissão persistente devido à transição LMCT do íon Eu^{3+} , após o armadilhamento dos elétrons. Além da proposição de emissão LMCT do Eu^{3+} , este mecanismo apresenta falhas quanto as posições do estado fundamental do íon Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) e dos estados de transferência de carga.

Figura 1.13. Mecanismos de luminescência persistente proposto por a) Clabau *et al.* (para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) e b) Dorenbos (para o material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) [113,114].

Uma outra contribuição para o entendimento do mecanismo da luminescência persistente foi desenvolvida por Dorenbos, baseada no sistema $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [114]. Neste mecanismo, os íons TR^{3+} atuam também como armadilhas de elétrons, o que explica diferenças no tempo de luminescência persistente variando-se a TR^{3+} codopada. Diferente de Clabau, no mecanismo de Dorenbos, após a excitação $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ do Eu^{2+} , o elétron é transferido primeiro para banda de condução da matriz, gerando um íon Eu^{3+} virtual ($\text{Eu}^{2+} + h^+$), e depois armazenados no íon Dy^{3+} , gerando um íon Dy^{2+} virtual ($\text{Dy}^{3+} + e^-$). Absorvendo energia térmica, o elétron é então transferido novamente para BC da matriz e, retornando para os níveis excitados $4f^6 5d^1$ do íon Eu^{2+} , com posterior decaimento radiativo para seu estado fundamental gerando a luminescência persistente (Figura 1.13b).

Como os níveis dos estados fundamentais dos íons TR^{2+} seguem um padrão bem definido, é possível então prever qual melhor dopante para uma determinada matriz. Caso o nível do codopante TR^{2+} correspondente estiver localizado próximo à BC da matriz (“traps rasos”), a quantidade de energia térmica necessária para a transferência do elétron para a BC é muito pequena e, retorna muito rapidamente com um baixo tempo de luminescência persistente. Em contrapartida, caso o nível do estado fundamental do TR^{2+} codopante esteja localizado muito

distante da BC da matriz (“*traps* profundos”), a quantidade de energia térmica necessária para o retorno do elétron é muito grande e o material não apresenta luminescência persistente. Deste modo, existe uma posição intermediária dos níveis de energia dos *traps* onde a luminescência persistente à temperatura ambiente é otimizada. Uma limitação para este mecanismo é a explicação de luminescência persistente em compostos sem codopantes, como $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [115]. Neste caso, defeitos pontuais (ex.: $V_O^{\bullet\bullet}$) também devem ser considerados.

O mecanismo mais aceito atualmente foi proposto por Aitasalo *et al.* para o sistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, o qual unia as ideias de Dorenbos e Clabau [116]. Assim como na proposta de Dorenbos, o mecanismo propõe a excitação do elétron do íon emissor (Eu^{2+}) para seu estado excitado, seguido da migração do elétron para banda de condução da matriz, e então de seu trapeamento em armadilhas energeticamente próximas. Segundo Aitasalo, tanto defeitos (ex.: $V_O^{\bullet\bullet}$) como íons TR^{3+} podem atuar no armadilhamento de elétrons.

De forma geral, o mecanismo mostrado na Figura 1.14, pode ser descrito conforme as seguintes etapas: i) com absorção de luz (ex.: UV), um elétron é promovido do estado fundamental do íon Eu^{2+} para seus estados excitados 5d ($4f^7 (^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$) parcialmente sobrepostos à BC da matriz; ii) o elétron é então transferido para a banda de condução gerando um estado virtual Eu^{3+} ($\text{Eu}^{2+} + h^+$), seguido de seu armadilhamento em *traps* energeticamente próximos; iii) uma vez armadilhado, o elétron pode migrar entre os *traps* ($V_O^{\bullet\bullet}$ ou íons Dy^{3+} , gerando estados virtuais Dy^{2+} ($\text{Dy}^{3+} + e^-$)) e, absorvendo energia térmica, o elétron retorna para BC, sendo recombinado com os estados excitados do íon Eu^{2+} e iv) o decaimento radiativo para o estado fundamental do íon emissor ($4f^65d^1 \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$) gera a luminescência persistente [17,18,116].

Figura 1.14. Mecanismo da luminescência persistente proposto por Aitasalo *et al.* para o sistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (adaptado de [116]).

Vale ressaltar que alguns materiais apresentam um mecanismo via banda de valência, que consiste no armadilhamento de buracos. Neste mecanismo, a energia de excitação remove um elétron da BV da matriz, deixando assim um buraco (h^+). O buraco pode então migrar para defeitos próximos à BV, sendo liberados novamente com ganho de energia térmica gerando a luminescência persistente. No entanto, este mecanismo é minoritário em materiais onde os níveis do íon emissor encontram-se próximos à BC da matriz.

1.4.Síntese no estado sólido

Reações no estado sólido são uma das mais antigas metodologias para se preparar diferentes tipos de materiais, como cerâmicas, vidros, sólidos inorgânicos *etc.* As primeiras peças cerâmicas conhecidas pela humanidade datam de 24.500 a.C. [117]. Esta metodologia consiste na produção do material desejado, seguindo as etapas de difusão, nucleação e

crescimento nas interfaces de seus precursores sólidos. Porém, devido à taxa de difusão em sólidos ser muito lenta em temperatura ambiente, geralmente estas reações ocorrem em altas temperaturas (900 – 1500 °C) durante várias horas, ou até dias [14,84,117].

1.4.1. Método Cerâmico

O método cerâmico é atualmente a metodologia mais utilizada entre as sínteses no estado sólido. Apesar de algumas vezes o custo envolvido com este método ser elevado, as indústrias optam por esta metodologia devido a possibilidade de produção dos materiais em grande escala e pela sua simplicidade experimental. Este método consiste na mistura física de precursores em forma de pó, seguida de etapas de tratamento térmico, normalmente utilizando fornos resistivos no processo. Devido ao longo tempo de síntese, o processo de nucleação e crescimento são favorecidos, gerando normalmente partículas grandes de dimensões micrométricas.

1.4.2. Método da coprecipitação seguido de calcinação (CPC)

Uma das desvantagens do método cerâmico consiste na etapa de mistura dos reagentes sólidos em forma de pó, resultando em uma mistura de precursores heterogênea, de forma a necessitar algumas vezes de etapas extras para homogeneização dos precursores entre etapas de tratamento térmico. Para contornar este problema, pode-se acoplar metodologias solvoquímicas, como o método da coprecipitação, onde os reagentes de partida são primeiro solubilizados em uma solução homogênea, seguido por uma etapa de precipitação, garantindo uma maior homogeneização. Porém, alguns materiais não são formados *via* coprecipitação, ou possuem baixa intensidade de luminescência por possuírem mais vias de decaimentos não radiativos. Deste modo, para apresentar o fenômeno da luminescência persistente, faz-se necessário adicionar etapas de calcinação posteriores. Uma vantagem de se utilizar esta

metodologia é a redução do tempo e o número de calcinações necessárias para o preparo do material [11,30,31,118,119].

1.4.3. Método do estado sólido assistido por micro-ondas (*Microwave assisted solid-state synthesis* – MASS)

Apesar de sua ampla utilização e praticidade experimental, as sínteses cerâmicas tradicionais apresentam uma grande desvantagem quanto ao tempo de síntese e grande gasto energético agregados à um processo ineficiente de aquecimento. Devido à baixa penetrabilidade da radiação infravermelha, nesta metodologia, o aquecimento ocorre da superfície para o interior da amostra *via* mecanismos de radiação, condução e convecção térmica (Figura 1.15a). Deste modo, nas últimas décadas tem-se desenvolvido rotas sintéticas alternativas rápidas e mais eficientes, obtendo produtos com propriedades morfológicas, estruturais e até espectroscópicas diferenciadas [33,46,120].

Logo após o desenvolvimento do primeiro gerador de micro-ondas em 1920, várias patentes em aplicações começaram a ser publicadas nas áreas de comunicação, processamento de alimentos e aquecimento industrial, geralmente voltada para secagem de materiais têxteis, pneus e madeira. Em 1946 a *Comissão Federal de Comunicações* dos Estados Unidos da América atribuiu o uso das bandas de 915 e 2450 MHz para uso de fornos de micro-ondas, de forma a não interferirem nas frequências utilizadas em comunicação. Entre 1950 e 1960 os primeiros fornos micro-ondas domésticos começaram a ser difundidos pela população, devido sua praticidade em aquecer alimentos de forma rápida e eficiente. O início do estudo do ponto de vista científico experimental data de 1954, quando Von Hippel começou a estudar propriedades dielétricas de diversos materiais utilizando diversas frequências e temperaturas. A primeira utilização de aquecimento por micro-ondas em sínteses químicas foi reportado em 1971 e, desde então seu emprego em diferentes rotas de síntese vem crescendo [120].

Um forno de micro-ondas é composto, basicamente, por um gerador de micro-ondas chamado de *magnetron*, um guia de ondas que direciona as micro-ondas até uma cavidade onde fica disposto o material para aquecimento, e de um controlador. Em fornos de micro-ondas domésticos, o *magnetron* opera sempre em potência máxima, variando-se apenas seu tempo de operação. Por exemplo, um *magnetron* com 1000 W de potência máxima permanece 80 % do tempo ligado no programa 800 W [120,121].

O aquecimento assistido por micro-ondas ocorre por conversão de energia, ao invés de transferência de calor como no caso do aquecimento em fornos resistivos convencionais. Isto gera um aquecimento direto na amostra do tipo volumétrico, ou seja, todos os infinitesimais de volume da amostra são aquecidos da mesma forma. Deste modo, o centro e o exterior da amostra são aquecidos da mesma forma (Figura 1.15b).

Figura 1.15. Representação da diferença entre os gradientes de temperatura em a) forno resistivo convencional b) forno utilizando micro-ondas [120].

O aquecimento nestes materiais ocorre por perdas dielétricas, basicamente devido a processos de polarização dipolar ou condução iônica. No processo de polarização dipolar, as moléculas polares tendem a se orientar de acordo com o campo eletromagnético da radiação. A rotação, fricção e colisão inerentes ao processo de alinhamento dos dipolos em um campo

alternante gera um aquecimento local. Já no processo de condução iônica, a oscilação do campo faz com que espécies carregadas se movam e, o processo de fricção e colisões gera o aumento de temperatura [46,51,122].

Porém, a radiação de micro-ondas pode ser transmitida, refletida ou absorvida. Materiais que não absorvem micro-ondas à temperatura ambiente são chamados de materiais transparentes, como por exemplo vidros, cerâmicas entre outros. Materiais refletores, como os metais, são materiais com alta condutância e baixa capacitância, que possuem altos fatores de perda dielétrica e, a penetração da micro-ondas se aproxima de zero. Materiais que absorvem micro-ondas e as convertem em energia térmica são chamados de susceptores. O maior exemplo de susceptor é a água, responsável pelo aquecimento dos alimentos em fornos micro-ondas domésticos. Ademais, a escolha do susceptor para o aquecimento inicial do material pode ser selecionado tendo em vista a atmosfera que ele gera, como por exemplo carvão ativo, $C(s)$, para a produção de atmosfera redutora de $CO(g)$, $CuO_2(s)$ gerando atmosfera oxidante de $O_2(g)$ e $Fe_2O_3(s)$ sem a liberação de gás [46,51,120–122].

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

Este trabalho possui como objetivo principal a preparação e o desenvolvimento do mecanismo de luminescência persistente da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ dopada com o íon európio divalente (Eu^{2+}) e codopadas com os íons terras raras trivalentes TR^{3+} (TR: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu), levando em consideração a influência dos métodos de sínteses.

Como objetivos específicos podemos citar:

- Preparar os materiais luminescentes $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Y, La – Lu) que apresentam o fenômeno da luminescência persistente através do método cerâmico convencional (CCM).
- Sintetizar o material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ também pelos métodos da coprecipitação seguida por calcinação (CPC) e do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS).
- Caracterizar os materiais pelas técnicas de absorção vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X – método do pó (XPD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de absorção de raios X (estrutura de absorção de raios X próximo à borda – XANES).
- Estudar também processos de formação da matriz através da análise termogravimétrica (TGA/DTG) e análise térmica diferencial (DTA), além de acompanhar o processo de síntese monitorando a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ por espectroscopia XANES.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ através do estudo da termoluminescência (TL), tempo de emissão da luminescência persistente e dos espectros de excitação, emissão na região do UV-Vis e na região do UV-Vácuo com radiação síncrotron para determinar valores de *band gap*, posição energética dos estados

fundamentais dos íons TR^{2+} relativos ao *band gap* da matriz, e níveis eletrônicos do íon Eu^{2+} .

- Avaliar a influência da metodologia de síntese do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pelos métodos cerâmico convencional (CCM), coprecipitação seguida por calcinação (CPC) e do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS) em suas propriedades morfológicas, estruturais e fotoluminescentes.
- Desenvolver os mecanismos para fenômeno da luminescência persistente para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Y, La – Lu) considerando os três métodos preparação CCM, CPC e MASS.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1 Preparação dos materiais

3.2 Técnicas experimentais

3.3 Propriedades Fotoluminescentes

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram preparados os materiais que apresentam a propriedade de luminescência persistente $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Ø, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) pelo método convencional cerâmico (CCM). O material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi também preparada pelos métodos da coprecipitação seguido de calcinação (CPC) e do estado sólido assistido por micro-ondas (*Microwave-Assisted Solid-State Synthesis* – MASS) a fim de se investigar a influência da metodologia de síntese nas propriedades luminescentes do material.

Os materiais foram caracterizados pelas técnicas análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA), absorção vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X (XPD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de absorção de raios X (estrutura de absorção de raios X próximo à borda – XANES). As propriedades luminescentes foram estudadas por meio da espectroscopia de fotoluminescência com espectros de excitação, emissão na região do UV-Vis e UV-vácuo, decaimento da luminescência persistente, e termoluminescência (TL).

A seguir estão descritos detalhadamente os procedimentos experimentais adotados na síntese e, as técnicas experimentais utilizadas na caracterização e estudo da fotoluminescência dos compostos obtidos.

3.1.Preparação dos materiais

3.1.1.Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos materiais luminescentes, bem como sua procedência são apresentados na [Tabela 3.1](#).

Tabela 3.1. Procedência e pureza dos reagentes químicos utilizados na preparação dos materiais luminescentes.

Reagentes	Procedência
TR ₂ O ₃ (TR ³⁺ : Y, La, Nd–Gd, Dy–Lu), CeO ₂ , Pr ₆ O ₁₁ , Tb ₄ O ₇	CSTARM, 99,99 %
SrCO ₃	Sigma-Aldrich, 99,9 %
(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O	Sigma-Aldrich, 99,99 %
SiO ₂ amorfa	Sigma-Aldrich, 99,8 %
Sr(NO ₃) ₂	Sigma-Aldrich, 99 %
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich, 99 %
Na ₂ SiO ₃	VETEC, P.A.
Carvão Ativado (gran. 1-2 mm)	Synth, P.A.
HNO ₃ , concentrado	Synth, 70 % (m/v)
Acetona	Synth, P.A.
Etanol	Synth, P.A.

Vale ressaltar que os nitratos de terras raras Eu(NO₃)₃·6H₂O e Dy(NO₃)₃·6H₂O utilizados na preparação dos materiais pelo método CPC foram obtidos através da digestão de seus respectivos óxidos com ácido nítrico concentrado, até estabilização em pH = 6. A solução obtida foi então filtrada para eliminação de possíveis óxidos remanescentes, seguida da evaporação de água sob aquecimento em banho maria [24,123,124]. Posteriormente, os sais de terras raras foram armazenados em dessecadores à pressão reduzida.

3.1.2. Preparação do material Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺Dy³⁺ pelo método cerâmico convencional (CCM)

O método cerâmico convencional consiste na síntese dos materiais por sua calcinação em fornos de aquecimento resistivo a partir da mistura física de seus precursores sólidos. Na preparação dos materiais Sr_{1,98}MgSi₂O₇:0,01Eu²⁺,0,01TR³⁺ foram utilizados os reagentes precursores SrCO₃, (MgCO₃)₄Mg(OH)₂·5H₂O, SiO₂, óxidos de terras raras TR₂O₃ (TR³⁺: Y,

La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , de acordo com a dopagem desejada. Os reagentes precursores foram homogeneizados por meio de maceração em gral de alumina adicionando-se acetona para auxiliar no processo, resultando em uma mistura de precursores na forma de pó. Uma alíquota inicial de 0,5 g da mistura de precursores foi condicionada em cadinhos de alumina (17 mm x 25 mm – 3 mL) e posteriormente pré-calcinadas em um forno tipo mufla EDG-10Ps por 2 h a 750 °C, utilizando a taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ em atmosfera estática de ar, com o objetivo de eliminar o CO_2 indesejado por meio da decomposição dos carbonatos.

A mistura precursora pré-calcinada (750 °C) foi resfriada à temperatura ambiente, novamente homogeneizada por meio de maceração e, adicionado em um cadinho de 3 mL. Este sistema foi condicionado dentro de um outro cadinho de maior volume (45 mm x 40 mm – 50 mL) contendo 11 g de carvão ativado, posteriormente tampados para a produção de uma atmosfera local de CO (Figura 3.1a). O sistema foi aquecido em um forno resistivo (Figura 3.1b) a 1150 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, no período de 5 h. A Figura 3.2 mostra um fluxograma de síntese dos materiais pelo método cerâmico convencional (CCM) [11,18,28,125,126].

Figura 3.1. Esquema representando a) o sistema de cadinhos de síntese e, b) posicionamento do sistema no forno resistivo utilizado na preparação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{TR}^{3+}$ pelo método CCM.

Figura 3.2. Fluxograma de síntese dos materiais luminescentes $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{TR}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico convencional.

3.1.3. Preparação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ pelo método da coprecipitação seguida por calcinação (CPC)

A síntese de coprecipitação propriamente dita, considera a precipitação do produto desejado juntamente com impurezas (dopantes) também solúveis em uma solução inicial. Num procedimento típico, é preparada uma solução homogênea dos sais solúveis dos cátions precursores e, posteriormente é adicionado uma solução contendo a porção aniônica do produto desejado, onde ocorre a coprecipitação [32,127].

Portanto, para a obtenção dos materiais luminescentes $\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0,01\text{Eu}^{2+},0,01\text{Dy}^{3+}$ pelo método CPC foi utilizada uma solução homogênea dos nitratos metálicos SrNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mantida sob agitação à temperatura ambiente. Uma solução de NaSiO_3 foi preparada a partir de 1 mol de NaSiO_3 para cada mol de metais. Esta solução foi adicionada lentamente à solução dos nitratos, ocorrendo a coprecipitação dos silicatos dos metais utilizados. A mistura resultante foi filtrada, lavada com etanol e, seca em estufa por 4 h a 90°C , obtendo como produto o precursor coprecipitado em forma de pó, para posterior calcinação.

Nesta etapa, foi utilizado 0,5 g do precursor coprecipitado em cadinho de alumina (3 mL), condicionado em um cadinho maior (50 mL) contendo 11 g de carvão ativado, como ilustrado na [Figura 3.1a](#). O sistema foi aquecido a 1150°C por 5 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , obtendo assim o material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ desejado. A [Figura 3.3](#) mostra as etapas de síntese detalhadas do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método CPC [11,128].

Figura 3.3. Fluxograma de síntese dos materiais luminescentes $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método coprecipitação seguido de calcinação.

3.1.4. Preparação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas (*Microwave-Assisted Solid-State Synthesis – MASS*)

Na preparação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ pelo método MASS foi considerado os mesmos precursores utilizado pelo método cerâmico convencional (SrCO_3 , $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , Eu_2O_3), porém foi usado apenas o Dy_2O_3 como precursor codopante [11,33,129]. Após a mistura física dos reagentes, 0,5 g do precursor foi acondicionado em um sistema contendo um cadinho pequeno (3 mL) dentro de um cadinho maior (50 mL), contendo 11 g de carvão ativado atuando como suscepter, semelhante ao ilustrado na Figura 3.1a.

O sistema de cadinhos foi tampado e condicionado em um conjunto de blocos isolantes térmicos de aluminossilicato, com o intuito manter o sistema isolado termicamente (Figura 3.4a). Considerando que a radiação micro-ondas é distribuída aleatoriamente dentro da cavidade do equipamento, o sistema foi posicionado fora do centro de um forno micro-ondas doméstico Electrolux MEF41 (1000 W de potência máxima e 30 L de volume) como ilustra a Figura 3.4b, com a finalidade de otimizar o aquecimento da amostra durante o processo de síntese.

A programação do forno micro-ondas foi ajustada com a potência de 1000 W por 15 minutos, seguido de 900 W por 10 minutos (totalizando 25 minutos contínuos de síntese), conforme ilustrado no fluxograma de síntese do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método MASS (Figura 3.5).

Figura 3.4. Esquema ilustrando a) o aparelho refratário contendo o sistema de cadinhos e, b) posicionamento do sistema no forno micro-ondas utilizado no preparo dos materiais pelo método MASS.

Figura 3.5. Fluxograma de síntese dos materiais luminescentes $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS).

3.2. Técnicas experimentais

3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

As análises térmicas TGA e DTA foram realizadas simultaneamente no equipamento Netzsch modelo STA 449 F1 Jupiter pertencente ao Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP).

Em cada uma das análises foi utilizada aproximadamente 10 mg dos precursores empregados na síntese dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM. As amostras foram analisadas em cadinhos de alumina, utilizando um cadinho de alumina idêntico vazio como referência. Os precursores foram aquecidos no intervalo de temperatura de 25 a 1150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹.

Para simular o ambiente de síntese dos materiais luminescentes preparados pelos métodos CCM e CPC, considerou-se também as análises térmicas das mesmas amostras de precursores em atmosfera dinâmica de CO(g), com fluxo de 50 mL min⁻¹, após um tratamento térmico a 750 °C em atmosfera estática de ar por 2 h.

3.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM foram registrados em um espectrômetro FTIR PerkinElmer Frontier pertencente à central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ – USP). Os espectros registrados na região de 400 – 2500 cm⁻¹ contaram com uma resolução de 4 cm⁻¹ que foram obtidos através da dispersão dos materiais em pastilhas de KBr e coletadas no modo transmissão direta com 32 varreduras em cada medida.

3.2.3. Difratometria de raios X – método do pó (XPD)

A fim de se obter informações estruturais e de fases secundárias presentes nos compostos, foram realizadas análises de difração de raios X (método do pó) dos materiais Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,TR³⁺ (TR³⁺: Y, La – Lu) preparados pelo método CCM e Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ sintetizados pelos métodos MASS e CPC. As medidas foram obtidas em um equipamento Shimadzu XRD-7000 Máxima pertencente ao Laboratório de Química de Materiais e Energia do Instituto de Química da USP, utilizando radiação $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$: 1.5406 Å em um intervalo 5 – 80 ° (2 θ) com um passo de 0,05 ° e velocidade de varredura de 2 ° min⁻¹. A atribuição das fases principal e secundárias foram analisadas no *software Match!* (versão 2.4.7) da *Crystal Impact*, e suas estruturas cristalinas foram representadas a partir do padrão CIF Sr₂MgSi₂O₇ (ICSD No. 261226) utilizando o *software VESTA* (versão 3).

Os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sintetizados pelos métodos MASS, CPC e CCM foram também analisados por difratometria de raios X utilizando radiação síncrotron (SR-XPD) de alta resolução, para a realização do refinamento de *Rietveld*. Os difratogramas foram registrados na linha de luz XRD1 (*X Ray Diffraction 1*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas–SP (Proposta #20170861). Os difratogramas registrados à temperatura ambiente utilizando radiação Síncrotron monocromática de energia 12 keV e um sistema de detecção θ -2 θ foram registrados na faixa de 3 a 120 ° com um passo de 0,004 °, utilizando um detector linear Mythen 24K da Dectris® [130,131].

A primeira etapa do refinamento foi ajustar o SRM Si 640d da NIST para o comprimento de onda 1.033155(1) Å com a finalidade da determinação do ponto zero. A partir destas informações, os refinamentos de *Rietveld* dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos três métodos em questão foram realizados com o *software* TOPAS (versão 6) utilizando a função de Thompson-Cox-Hastings modificada. Obteve-se os seguintes parâmetros refinados: fator de escala, coeficientes de *background*, parâmetros de redes, posições atômicas, fatores globais de deslocamentos atômicos e ocupação para o Sr^{2+} e O^{2-} .

Neste trabalho, utilizou-se os padrões CIF (*Crystallographic Information File*) dos compostos $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ICSD No. 261226) e SrSiO_3 (ICSD No. 59308) como modelo de partida para os materiais preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM. Ademais, os padrões CIF dos compostos $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (ICSD No. 173780) e SiO_2 (COD No. 9006299) fez-se necessário para o refinamento *Rietveld* dos materiais preparados pelos métodos CCM e CPC, respectivamente.

3.2.4. Análise de Rastreamento de Nanopartículas (NTA).

Na obtenção da distribuição dos tamanhos de partícula dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sintetizados pelos métodos MASS, CPC e CCM utilizou-se a técnica de análise de rastreamento de nanopartículas (*Nanoparticle Tracking Analysis* – NTA) em um equipamento Nanosight NS300 (Malvern) pertencente ao Laboratório Nacional de Biotecnologia (LNBio – CNPEM), em Campinas–SP. O instrumento é equipado com uma fonte laser de 532 nm (verde) acoplado a uma câmera sCMOS para detectar o movimento Browniano das partículas.

As amostras foram preparadas por meio da dispersão de 50 mg do material em 2 mL de água destilada e sonicadas durante 1 minuto. A dispersão resultante foi diluída por um fator de 1:1000, novamente sonicadas por 1 minuto e coletadas em uma seringa de 1 mL onde, através de um sistema de injeção com fluxo contínuo, a amostra foi inserida no sistema óptico do equipamento.

As análises foram coletadas por meio da gravação de 5 vídeos de 1 minuto a 25 FPS (*frames* por segundo) para cada amostra, com o objetivo de otimizar as estatísticas de distribuição de tamanhos de partícula [132,133].

3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A fim de se estudar as propriedades morfológicas, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM, e da mistura de precursores utilizada em cada síntese.

As imagens foram coletadas utilizando um microscópio de emissão de campo (*Field emission Gun* – FEG) *Field Emission Scanning Electrons Microscope* da JEOL modelo JSM 7401F pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ – USP).

Para registrar as imagens de SEM, as amostras foram preparadas através da dispersão por ultrassom em isopropanol e, depositadas em *stubs* de carbono. As imagens foram registradas através da detecção de elétrons secundários com uma tensão de aceleração de 5 kV fornecendo imagens de diferentes magnificações.

3.2.6. Estrutura de absorção de raios X próximos à borda (XANES)

Com o intuito de se investigar a relação entre a concentração das espécies $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ foram registrados os espectros de absorção de raios X dos materiais $\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0,01\text{Eu},0,01\text{Dy}$ sintetizados pelo método MASS CPC e CCM. O experimento foi registrado na linha XAFS2 (*X-ray Absorption Fluorescence Spectroscopy*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS do Centro de Pesquisas em Energias e Materiais – CNPEM, em Campinas–SP (Proposta #20170868). Nas medidas registradas em uma faixa de energia de -100 a +100 eV em relação a energia da borda de absorção L_{III} do európio utilizou-se um monocromador duplo de Si (111) com um detector de estado sólido de germânio com 15 elementos modelo Canberra G-15 SSD, obtendo uma resolução em energia de $\Delta E/E = 1,7 \times 10^{-4}$.

Com o objetivo de monitorar o processo de redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ durante o preparo dos materiais luminescentes, foi realizada a síntese do material $\text{Sr}_{1,8}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0,2\text{Eu}^{2+}$ com um monitoramento *in situ* da absorção de raios X relativos à borda L_{III} dos íons európio trivalente e divalente. Para este experimento, foi preparada uma mistura física dos reagentes SrCO_3 , $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 e Eu_2O_3 com adição de acetona e posterior liberação de

solvente, como descrita no [item 3.1.2](#). A mistura precursora sólida foi tratada termicamente a 750 °C por 2 h, obtendo assim uma mistura de precursores pré-calcinada.

As amostras foram prensadas em pastilhas de 13 mm de diâmetro misturando 20 mg do precursor pré-calcinado com 40 mg de nitreto de boro para se obter uma diferença considerável entre as intensidades nas regiões pré e pós-borda (salto) para o ajuste dos espectros. As medidas foram realizadas na linha DXAS (*Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy*) do LNLS – CNPEM (Propostas #20170400, #20171057 e #20180094). As pastilhas foram condicionadas em um porta amostra localizado no centro do forno tubular, onde a radiação era focalizada e, captada por um detector tipo CCD modelo Princeton Instruments PyLon2048F. Os espectros de absorção de raios X na região de XANES foram registrados no intervalo de temperatura de 30 a 1150 °C com uma taxa de 10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de He:CO 95:5% e fluxo de 100 mL min⁻¹ [134,135]. A [Figura 3.6](#) mostra o aparato instrumental utilizado na linha de luz DXAS ilustrando o caminho do feixe de raios X focalizado na amostra em forma de pastilha contida dentro de um forno tubular aquecido a 1150 °C.

Figura 3.6. Aparato instrumental utilizado nas medidas de absorção de raios X *in-situ* durante a síntese do material $\text{Sr}_{1,8}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0,2\text{Eu}^{2+}$ na linha de luz DXAS do LNLS.

3.3. Propriedades Fotoluminescentes

3.3.1. Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo com radiação síncrotron (VUV)

Os espectros de fotoluminescência na região do UV-Vácuo com radiação Síncrotron foram registrados na linha TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS do Centro de Pesquisas em Energias e Materiais – CNPEM em Campinas – SP (Propostas #20170458, #20170459, #20170461, #20180001 e #20180008). As amostras foram preparadas com pastilhas de 5 mm de diâmetro e presas em um porta amostras de alumínio com fita de carbono para evitar interferências. As medidas foram realizadas na região de 4,2 a 8,2 eV, utilizando um filtro de quartzo especial com corte em 8,2 eV para harmônicas de segunda ordem. O sinal de luminescência total foi coletado por meio de uma fibra ótica conectada a uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu e corrigidas usando um padrão de salicilato de sódio. Também foi utilizado um filtro de emissão *low-pass* de 305 nm entre a fibra e a fotomultiplicadora. A resolução em energia varia numa razão $\Delta E/E = 700$, resultando em 0,05 eV na região espectral de interesse.

3.3.2. Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vis

Os estudos de fotoluminescência dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sintetizados pelos métodos MASS e CPC foram baseados em medidas de espectros de excitação e emissão usando um equipamento SPEX-Fluorolog 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 de excitação e uma lâmpada de arco curto de xenônio de 450 W (OSRAM) como fonte de excitação. Além do mais, o equipamento conta com monocromadores duplos SPEX 1680 de emissão e um detector tipo fotomultiplicadora R928 Hamamatsu, pertencente ao Laboratório de Elementos do Bloco-f

(Leb-f) do Instituto de Química da USP. As amostras foram preparadas em porta amostras metálico e sua emissão coletada em *front face* com um ângulo de $22,5^\circ$ relativo ao feixe.

Também foi realizado o estudo de tempo de decaimento de luminescência persistente dos materiais utilizando o mesmo equipamento. As amostras foram irradiadas no período de 5 minutos sob excitação em 396 nm. Após cessada a irradiação, as amostras foram monitoradas no comprimento de onda de 470 nm durante 100 minutos.

3.3.3. Análise de termoluminescência (TL)

As análises de termoluminescência foram realizadas utilizando um equipamento Risø TL/OSL-DA-20 pertencente ao Laboratório de Dosimetria do Instituto de Física da USP. As curvas TL foram registradas no intervalo de temperatura de 25 a 500°C , com taxa de aquecimento de 5°C s^{-1} . As curvas de termoluminescência foram coletadas com um detector tipo fotomultiplicadora PDM9107Q-AP-TTL-03 equipada com filtro Schott BG-39 de 2 mm de espessura, com transmitância na região espectral de 350 a 650 nm. As amostras preparadas em discos de 9,7 mm de diâmetro de aço inoxidável com o objetivo de manter constante a quantidade de amostra utilizada. Por fim, os materiais luminescentes foram irradiados durante três minutos com uma lâmpada de 6 W Cole Parmer UV (λ : 365 nm) e medida foi registrada após três minutos depois de cessada a excitação.

Capítulo 4

Caracterização

4.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA)

4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

4.3 Estrutura Cristalina, Difractometria de raios X – método do pó (XPD) e refinamento *Rietveld*.

4.4 Análise de Rastreamento de Nanopartículas (NTA).

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

4.6 Estrutura de absorção de raios X próximos à borda (XANES).

4. CARACTERIZAÇÃO

A fim de se obter informações sobre estrutura, morfologia, estados de oxidação e comportamento térmico dos sistemas estudados, os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ preparados a $\sim 1150^\circ\text{C}$ foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios X método do pó (XPD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise de rastreamento de nanopartículas (NTA) e Espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES. Além do mais, os precursores utilizados no método MASS (CCM) e CPC na preparação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ foram analisados pelas técnicas FTIR, SEM, análise termogravimétrica (TG/DTG), Análise térmica diferencial (DTA), bem como da simulação de síntese pelo método cerâmico monitorada por XANES.

4.1. Análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas baseadas no monitoramento de uma propriedade de uma amostra durante seu aquecimento controlado, sendo aplicada a uma grande variedade de materiais. A análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* – TG/DTG) é uma destas técnicas mais utilizadas e consiste no monitoramento da variação de massa da amostra durante o aquecimento em atmosfera controlada. Através de eventos de perda ou ganho de massa é possível obter informações sobre mecanismos de decomposição, estabilidade térmica, e processos redox [136].

Porém, eventos como mudança de fase, alteração de estado físico e transição vítrea em sólidos, não possuem correlação direta com a variação de massa da amostra. Deste modo, a análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* – DTA) é uma técnica importante

que, através do monitoramento de variações na temperatura da amostra, permite obter informações de eventos endotérmicos e exotérmicos envolvidos neste processo [136].

Desta forma, foram realizadas análises TG/DTG e DTA simultaneamente dos precursores utilizados no método CCM (MASS) e CPC de forma a se investigar as transformações ocorridas durante a síntese dos materiais.

A Figura 4.1a mostra as curvas de análises térmicas TG/DTG e DTA da mistura física de precursores SrCO_3 , $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , Eu_2O_3 e Dy_2O_3 utilizados no método MASS (CCM). Levando em consideração a composição do precursor de mistura física, é esperado que sua decomposição ocorra com a liberação de CO_2 e H_2O . As curvas TG/DTG (Figura 4.1a superior) mostram basicamente 4 etapas de decomposição, sendo a primeira ocorrendo da temperatura ambiente até 152°C responsável por 0,7% da perda de massa. Esta etapa está relacionada com a perda de água de adsorção do material que ocorre normalmente em uma etapa lenta, sem a observação de eventos abruptos de perda de massa.

Um segundo evento de decomposição ocorre com taxa máxima de perda de massa (T_{pico}) em 250°C com perda de 2,2 % também atribuída à eliminação de H_2O , correlacionada a um pico endotérmico na curva DTA. Esta eliminação está associada à decomposição inicial do $\text{Mg}(\text{CO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$. A terceira etapa de decomposição ocorre com perda de 6,1 %, no intervalo de temperatura de 310 e 500°C atribuída à decomposição do carbonato de magnésio com eliminação de CO_2 . É observado que na última etapa de decomposição da mistura de precursores no intervalo de 800 a 1130°C com T_{pico} de 1036°C é atribuída à eliminação de CO_2 associada à decomposição do SrCO_3 , relativa a perda de 17,8 % de massa [84,136].

No caso dos precursores sólidos preparados a partir de solução aquosa homogênea de nitratos (SrNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de silicato (NaSiO_3) usados no método CPC é formado preponderantemente por silicatos e hidróxidos (devido ao

meio alcalino). Também se observou a presença de nitratos residuais, portanto em sua decomposição é esperado que ocorra a liberação de apenas H_2O e NO_x [19,137,138].

Figura 4.1. Curvas TG/DTG e DTA em atmosfera de 50 mL min⁻¹ de ar, rampa de 10 °C min⁻¹ até 1150 °C dos precursores utilizados na síntese dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado a partir da a) Mistura física e b) Coprecipitado.

A curva TG/DTG do precursor utilizado no método CPC apresenta a decomposição térmica em duas etapas de perda de massa (Figura 4.1b superior). A primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura de 25 a 305 °C relacionada à liberação de água de coordenação, correspondente a uma perda de massa de 14,5 %. O segundo evento de perda de massa está relacionado à liberação de H_2O proveniente de hidróxidos (uma vez que o meio alcalino pode gerar espécies OH^- no meio) e NO_x residual oriundo dos nitratos precursores na fase de coprecipitação. Ambas etapas de decomposição são atribuídas a eventos endotérmicos ilustrados na curva DTA (Figura 4.1b inferior).

O perfil da curva DTA do precursor CPC (Figura 4.1b inferior) mostra um pico estreito exotérmico com máximo em 898 °C (entre 850 e 950 °C), atribuído à formação da fase tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Este pico não foi observado quando utilizado o precursor MASS (CCM) (Figura 4.1a inferior), devido a presença de um evento de decomposição térmica do SrCO_3 em um grande intervalo de temperatura (800 a 1130 °C). A Tabela 4.1 apresenta a atribuição dos eventos de decomposição térmica em atmosfera de ar sintético dos precursores dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ utilizados no método MASS (CCM) e CPC [19,72,138].

Tabela 4.1. Atribuição da análise termogravimétrica da mistura de precursores utilizado na preparação do material pelos métodos MASS (CCM) e CPC.

ΔT (°C)	T_{pico} (°C)	Atribuição (% em mol)	Δm_{exp} (%)
Precursor mistura física			
25 – 152	80	0,2 H_2O	0,7
200 – 300	250	0,6 H_2O	2,2
310 – 500	430	0,6 CO_2	6,1
800 – 1130	1036	1,9 CO_2	17,8
Precursor Coprecipitado			
25 – 305	117	3,8 H_2O	14,5
370 – 800	690	$n\text{H}_2\text{O} + m\text{NO}_x$	10,8

Com o objetivo de simular a atmosfera redutora gerada pelo carvão ativado empregado nos métodos de síntese MASS, CPC e CCM na preparação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, também foram realizados ensaios de análise térmica TG e DTA em atmosfera redutora de CO(g) do precursor preparado pela mistura física seguida de tratamento térmico e, do precursor coprecipitado (Figura 4.2).

A curva TG/DTG do precursor pré-calcinado utilizado pelo método CCM mostra de forma geral uma perda pequena de moléculas de água adsorvidas e, portanto, evidenciando majoritariamente uma etapa de decomposição acentuada no intervalo de temperatura de 910 e 1150 °C com $T_{\text{pico}} = 1027$ °C, atribuída à decomposição do SrCO_3 presente na mistura de precursores inicial. Como ilustrado na [Figura 4.1a](#), a decomposição do carbonato de estrôncio inicia-se a partir de 800 °C, ocorrendo consequentemente durante a segunda etapa de aquecimento, em atmosfera de CO [\[138,139\]](#).

Figura 4.2. Curvas TG/DTG e DTA em atmosfera de 50 mL min⁻¹ de ar, rampa de 10 °C min⁻¹ até 1150 °C dos precursores utilizados na síntese dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado a partir da a) Mistura física pré-calcinada a 750 °C e b) Coprecipitado.

Nota-se que quando utilizada atmosfera de CO(g) ocorre um aumento na temperatura de decomposição do SrCO_3 comparado com o mesmo sistema utilizando atmosfera de ar. Vale ressaltar que, mesmo com o aumento da temperatura de decomposição térmica do SrCO_3 , este ocorre dentro da faixa de temperatura utilizada, de forma que o carbonato é efetivamente consumido durante o processo de síntese.

Na curva de decomposição térmica TG/DTG em atmosfera de CO(g) do precursor coprecipitado (Figura 4.2b) é observado dois eventos de perda de massa. O primeiro evento é relacionado à eliminação de H₂O de coordenação no intervalo de temperatura de 25 – 350 °C. a segunda etapa de perda de massa ocorre entre 340 – 890 °C relacionados à decomposição de NO₃⁻ residual. O evento endotérmico centrado em 903 °C observado na curva DTA (Figura 4.2b), sem a observação de perda de massa na curva TG, é atribuído à formação da fase tetragonal do Sr₂MgSi₂O₇ [19,72,138].

A Tabela 4.2 apresenta a atribuição dos eventos de decomposição térmica em atmosfera redutora de CO(g) da mistura de precursores pré calcinados por 2 horas em atmosfera de ar, dos materiais Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ utilizados no método MASS (CCM) e CPC.

Tabela 4.2. Atribuição da análise termogravimétrica em atmosfera de CO(g) da mistura de precursores pré calcinados em atmosfera de ar por 2 h dos materiais Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ utilizados no método MASS (CCM) e CPC.

ΔT (°C)	T _{pico} (°C)	Atribuição (% em mol)	Δm _{exp} (%)
Precursor mistura física pré-calcinada			
25 – 165	110	0,2 H ₂ O	0,88
300 – 440	362	0,1 H ₂ O	0,45
610 – 780	713	0,1 CO ₂	1,05
800 – 1150	1027	1,6 CO ₂	16,38
Precursor coprecipitado			
25 – 310	120	2,71 H ₂ O	13,24
340 – 890	706	1,20 H ₂ O	12,39

4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR) se baseia na absorção de luz na região do infravermelho por um composto. A região espectral de 400 a 4000 cm^{-1} compreende a região energética das vibrações moleculares, portanto, através desta técnica é possível obter informações sobre modos vibracionais que permitem identificar grupos funcionais de um determinado composto presente na amostra. A análise FTIR foi utilizada com a finalidade de identificar modos de vibrações característicos dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, além de investigar a composição qualitativa dos materiais preparados e de seus precursores [140,141].

A Figura 4.3a mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos precursores preparados pela mistura física e coprecipitado que foram utilizados na síntese dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pelos métodos MASS, CPC e CCM. O precursor utilizado no método MASS e CCM foi obtido através da mistura física de carbonatos e óxidos metálicos. Por outro lado, o precursor utilizado no método CPC é composto por uma mistura de silicatos metálicos formados por um processo de coprecipitação a partir das soluções homogêneas de nitratos e silicatos.

Além das bandas de absorção referentes aos estiramentos e deformações O–H devido à presença de moléculas de água em ambos espectros, foi possível observar apenas no precursor coprecipitado um pico fino de absorção em 1380 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo NO_3^{2-} [142–144]. A presença desta banda é proveniente dos nitratos utilizados como material de partida no processo de coprecipitação, corroborando com a perda de massa em $T_{\text{pico}} = 690\text{ }^\circ\text{C}$ observada na análise de TG (Figura 4.1b). A Figura 4.3b mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM.

Figura 4.3. Espectros de absorção na região do infravermelho a) de seus respectivos precursores mistura física e coprecipitado utilizado no preparo dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e b) dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM.

Como mostrado na [Tabela 4.3](#), ambos espectros mostram vibrações característica dos materiais, como estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos Si–O_P–Si (O_P: oxigênio em ponte) evidenciadas pelas bandas de absorção centradas em 1008 e 621 cm⁻¹, respectivamente. Estes modos vibracionais em particular indicam a formação dos grupos Si₂O₇ característicos dos dissilicatos, onde dois grupos SiO₄ são unidos por um átomo de oxigênio [\[19,145\]](#).

Tabela 4.3. Atribuição das bandas dos espectros vibracionais FTIR dos compostos Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM e de seus respectivos precursores.

Banda FTIR (cm ⁻¹)	Grupo Correspondente	Modo	Ref.
440 – 530	O–Mg–O	Deformação	[19,84]
471	Mg–O	Estiramento	[19,84]
566	Si–O _T	Deformação angular	[19]
621	Si–O _P –Si	Estiramento assimétrico	[19]
838	O _T –Si–O _P *	Estiramento assimétrico	[19]
915	Si–OH	Estiramento assimétrico	[142]
925	O _P –Si–O _T	Estiramento assimétrico	[19]
968	O _T –Si–O _T	Estiramento	[19]
1008	Si–O _P –Si	Estiramento simétrico	[19]
1380	CO ₃ ²⁻	Estiramento assimétrico	[144]
1380	NO ₃ ⁻	Estiramento assimétrico	[142]
1465	Sr–O	Estiramento	[144]
1640	O–H	Deformação angular	[142]
3450	O–H	Estiramento	[142,144]

* O_P: Oxigênio em ponte / ** O_T: Oxigênio não ponte

Pode-se observar também a presença de bandas de absorção centradas em 930 e 837 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétricos do grupo $\text{O}_\text{T}\text{--Si--O}_\text{P}$ (O_T : oxigênio não-ponte) e 972 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do grupo $\text{O}_\text{T}\text{--Si--O}_\text{T}$ devido às unidades tetraédricas de SiO_4 , confirmando a formação do material [19,144,145].

A banda de absorção centrada em 1380 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico de espécies CO_3^{2-} , em especial pelos materiais preparados pelo método CCM, devido à presença de carbonatos utilizados como precursores. A baixa intensidade desta banda de absorção no espectro do material preparado pelo método MASS evidencia melhor decomposição dos materiais.

4.3. Estrutura Cristalina, Difratometria de raios X – método do pó (XPD) e refinamento *Rietveld*.

A matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ possui estrutura cristalina tetragonal $P\bar{4}2_1m$ (No. 113; $Z = 2$) tipo *Åkermanite*, ilustrado na Figura 4.4 . A estrutura consiste em camadas de tetraedros de SiO_4 e MgO_4 compartilhando um oxigênio e ligadas à sítios de Sr^{2+} com grupo pontual C_s de baixa simetria. Os grupos tetraédricos de SiO_4 são unidos em pares formando os grupos Si_2O_7 [11,138,144,146,147].

Figura 4.4. a) Estrutura cristalina da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ em visão perpendicular do plano (100), gerada no *software* VESTA utilizando a referência PDF 01-075-1736, e b) representação dos sítios cristalinos dos cátions na matriz.

A grande similaridade de raios iônicos entre os cátions metálicos Eu^{2+} (1,25 Å; NC: 8) e Sr^{2+} (1,26 Å, NC: 8) permite uma substituição eficiente sem consideráveis distorções da rede cristalina [17,143,147,148]. Deste modo, mesmo os íons TR^{3+} que possuem raios iônicos menores do que o Sr^{2+} (ex.: La^{3+} : 1,160 Å; NC: 8 e Lu^{3+} : 0,977 Å; NC:8), ocorre a substituição dentro dos limites da regra de Vegard (estruturas similares e diferença entre raios iônicos

próximos a 15 %) [149], sem segregação de fase para baixas dopagens. Por outro lado, a diferença de carga leva a defeitos substitucionais gerados por efeitos de compensação de carga, como representado nas equações (1) e (2) abaixo:

Ademais, defeitos intrínsecos da matriz $Sr_2MgSi_2O_7$, como vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), são termodinamicamente favoráveis e normalmente geradas no processo de síntese, especialmente em atmosfera redutora. A equação (3) mostra a reação química de formação de defeitos intrínsecos [40–42].

Como as vacâncias de oxigênio geram espécies gasosas no meio, há um aumento da entropia do sistema. Por ser um evento que envolve quebra de ligações iônicas, há aumento da entalpia e, portanto, o processo só é favorável em altas temperaturas. Porém, durante o resfriamento do sistema há uma tendência de reorganização cristalina de forma a eliminar uma parte dos defeitos. Vacâncias de cargas positivas, como $V_O^{\bullet\bullet}$, atuam como armadilhas de elétrons essenciais na maioria dos materiais com luminescência persistente. Portanto, para mantê-las no sistema, é adequado um resfriamento rápido, de forma a limitar a mobilidade iônica na matriz, impedindo o rearranjo.

A fim de obter informações estruturais a respeito da formação da fase desejada e de presença de impurezas no material, foram realizadas análises de difração de raios X dos materiais os difratogramas de raios X dos materiais $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, TR^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM (Figura 4.5). Os difratogramas confirmaram a formação do

material através dos picos característicos da fase tetragonal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ($P\bar{4}2_1m$, No. 113) desejada, como pequenas impurezas de $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($P2_1/a$, No. 14) e SrSiO_3 ($C2/c$, No. 15).

Figura 4.5. Difratomogramas de raios X dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ a) sem dopante ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) e TR^{3+} : Y, La – Eu e b) TR^{3+} : Gd – Lu preparados pelo método CCM, e padrão cristalográfico utilizado como referências ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ICSD No. 261226), SrSiO_3 (ICSD No. 59308), $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (ICSD No. 173780)).

É conhecido da teoria de difração de raios X que o alargamento dos picos de difração de uma amostra na forma de pó está correlacionado com o tamanho médio de cristalito, onde quanto maior o alargamento do pico de difração menor o tamanho de cristalito. Desta forma, através da equação de Scherrer foi possível calcular o tamanho médio de cristalito, utilizando uma correlação entre a largura à meia altura do pico mais intenso no difratogramas, o cosseno do ângulo e do comprimento de onda utilizado. Para eliminar erros instrumentais foi utilizada uma correção para o alargamento do equipamento usando um padrão conhecido (NaCl) com pico de difração na mesma região da amostra como mostra a equação 4 [150]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad \beta = \sqrt{\beta_s^2 - \beta_R^2} \quad (4)$$

Onde, D é o tamanho médio de cristalito, 0,9 é um fator que pode variar com a forma do cristalito (aproximado para esférico, nesse caso), λ é o comprimento de onda da fonte de raios X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$: 1.5406 Å), θ é o ângulo de Bragg (30,5 ° para os materiais utilizados), β é a largura à meia altura corrigida pelo método dos mínimos quadrados. β_s e β_R são as larguras à meia alturas da amostra e do padrão respectivamente [150].

Desta forma, o tamanho médio de cristalito dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : La – Lu) preparados pelo método CCM foi estimado entre 81 e 55 nm (Figura 4.6). O tamanho médio de cristalito decresce seguindo a ordem de codopantes La^{3+} , Ce^{3+} e Nd^{3+} e, mostra uma tendência de aumento a partir do íon Nd^{3+} ao Lu^{3+} , com a diminuição dos raios iônicos.

Figura 4.6. Tamanho médio de cristalito determinado pela fórmula de Scherrer dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : La – Lu) preparados pelo método CCM.

Além do mais, a fim de se estudar a influência da metodologia de síntese na formação e presença de impurezas nos compostos, foram registrados também os difratogramas de raios X dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM (Figura 4.7). Os difratogramas de raios X indicam a formação da fase tetragonal desejada com a presença de impurezas da fase monoclinica de SrSiO_3 ($C2/c$, No. 15) para todos os materiais. Também foram identificadas impurezas das fases monoclinicas de SiO_2 (Cc , No. 9) e $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ($P2_1/a$, No. 14) nos materiais preparados pelos métodos CPC e CCM respectivamente.

Figura 4.7. Difratogramas de raios X dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM e padrões cristalográficos utilizados como referências ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ICSD No. 261226), SrSiO_3 (ICSD No. 59308), $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (ICSD No. 173780), SiO_2 (COD No. 9006299)).

Os tamanhos de cristalito dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM obtidos foram 66, 52 e 65 nm, respectivamente. Apesar de variar o método de síntese, os tamanhos de cristalito observados são similares para os materiais obtidos pelos métodos MASS e CCM. Como os materiais CPC e CCM foram calcinados da mesma forma em um forno resistivo, o menor tamanho de cristalito observado para o método CPC foi influenciado pelo tipo de precursor preparado a partir de uma solução homogênea de nitratos metálicos.

Para a determinação estrutural quantitativa e obtenção de fases impuras faz-se necessário uma análise mais detalhada. Neste contexto, o método do refinamento de *Rietveld* é uma ferramenta poderosa para um melhor entendimento estrutural da fase estudada, permitindo assim indicar de forma quantitativa a presença de impurezas, e até mesmo de defeitos como vacâncias. Este método tem como finalidade ajustar o difratograma de raios X do material a um padrão cristalográfico calculado da amostra (*Crystallographic Information File* – CIF) por meio do método dos mínimos quadrados. Este arquivo contém as informações cristalográficas calculadas para uma determinada amostra e, ajustando ao padrão de difração experimental é possível refinar simultaneamente parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo e comprimento de onda), estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica *etc.*) e os relacionados com as características físicas da amostra analisada baseada no tamanho de cristalito e microdeformação [151,152].

Deste modo, foi realizado um estudo através do método do refinamento de *Rietveld* dos difratogramas de raios X utilizando radiação Síncrotron, dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM (Figura 4.8).

Figura 4.8. Refinamento *Rietveld* dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) MASS, b) CPC e c) CCM. O *inset* representa a região de baixa intensidade, mostrando a boa concordância entre o dado experimental e o modelo calculado. As barras verticais representam os padrões utilizados $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (preto), SrSiO_3 (azul claro), $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (roxo) e SiO_2 (magenta).

A porcentagem de impurezas determinadas de acordo com os resultados foram de 14,7, 25,8 e 10,1 % para os materiais preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM respectivamente (Tabela 4.4). A alta porcentagem de impurezas observada no material CPC pode estar relacionada com o excesso de silicatos oriundos do processo de coprecipitação no preparo dos precursores (equação 5). O excesso de grupos silicatos no processo de síntese da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ resulta na formação de impurezas de SiO_2 (equação 6).

Os parâmetros de rede refinados estão disponíveis na Tabela 4.4, com um valor de R_{wp} abaixo de 6 % para todas as amostras, evidenciando a qualidade do cálculo.

Comparando os resultados de impureza a partir dos dados de refinamento de *Rietveld* dos materiais (Tabela 4.4) utilizando a mistura física de precursores (SrCO_3 , $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3), foi observado uma concentração ligeiramente maior de impurezas de SrSiO_3 para o material preparado pelo método MASS. Considerando que a síntese utilizando aquecimento dielétrico com micro-ondas ocorre rapidamente, é esperado que uma porcentagem menor do material seja convertida para fase $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Porém, mesmo com o curto tempo de síntese, o material MASS apresentou uma pureza mais próxima à do método CCM, ressaltando a eficiência do método

Tabela 4.4. Parâmetros do refinamento de Rietveld para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM. A quantificação é dada em porcentagem de peso. Para a fase principal $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, sua quantificação é dada como a diferença entre as fases secundárias. “Uiso” representa o fator de deslocamento atômico global.

Parâmetro Refinado	MASS	CPC	CCM
a (Å)	8.00771(2)	8.01276(9)	8.00819(3)
c (Å)	5.17041(2)	5.16663(9)	5.16918(2)
x Sr1	0.3343(1)	0.3321(1)	0.3342(1)
z Sr1	0.5071(2)	0.5093(4)	0.5071(2)
x Si1	0.1392(2)	0.1385(4)	0.1389(2)
z Si1	0.9455(3)	0.9397(8)	0.9449(5)
z O1	0.1562(9)	0.1358(9)	0.1511(15)
x O2	0.1397(3)	0.1376(8)	0.1413(4)
z O2	0.2509(6)	0.2700(9)	0.2503(8)
x O3	0.0786(3)	0.0755(7)	0.0775(4)
y O3	0.1908(3)	0.1893(7)	0.1891(4)
z O3	0.8089(5)	0.8060(9)	0.8077(7)
Uiso (Å ²)	0.0088(2)	0.0168(7)	0.0080(3)
Sr Ocupação	0.94(1)	0.86(6)	0.92(1)
SrSiO ₃ (%)	14.7(1)	9.1(6)	9.7(1)
Sr ₃ MgSi ₂ O ₈ (%)	-	-	0.4(1)
SiO ₂ (%)	-	16.7(9)	-
Rwp (%)	4.9	6.4	5.9

4.4. Análise de Rastreamento de Nanopartículas (*Nanoparticle Tracking Analysis* – NTA).

Como discutido anteriormente, fatores como método de síntese (envolvendo parâmetros como temperatura, rampa de aquecimento, pressão, tempo de síntese, tipo de aquecimento *etc.*), a natureza do precursor utilizado e até mesmo o pós-processamento da amostra (como diferentes procedimentos de homogeneização) podem influenciar na morfologia, tamanho de partícula e até mesmo na estrutura do material obtido. Além do mais, os parâmetros estruturais e morfológicos podem influenciar nos níveis de energia da banda de condução e valência, posição energética dos níveis de defeitos e até mesmo no desdobramento do campo ligante do íon emissor, levando à alteração das propriedades ópticas do material [14].

Neste contexto, a técnica de NTA vem se mostrando uma poderosa ferramenta na determinação precisa da distribuição do tamanho de partículas contida em uma amostra. A análise consiste na gravação de um vídeo onde, as partículas dispersas em um solvente são injetadas em fluxo contínuo em um sistema contendo um microscópio ótico. A partir da análise do movimento browniano de cada partícula “*frame by frame*”, é possível determinar com precisão um perfil de distribuição de tamanho de partículas da amostra.

De acordo com a teoria de Stokes-Einstein, o movimento Browniano de partículas esféricas em um baixo regime de Reynolds é dado seguindo a equação 7 [133,153]:

$$D_t = \frac{K_B T}{6 \pi \eta r_h} \quad (7)$$

Onde D_t é o coeficiente de difusão da partícula, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, η é a viscosidade do meio e r_h é o raio hidrodinâmico da partícula. Como é possível observar pela equação 7, quanto maior o raio hidrodinâmico, menor o coeficiente de difusão. Em termos práticos, partículas menores se movimentam mais rapidamente que partículas maiores. Ademais, a técnica de injeção de amostra em fluxo contínuo evita artefatos

de decantação e, permite coletar uma maior quantidade de amostra, criando melhores estatísticas [132,133,153].

Uma forma de expressar valores de diâmetro hidrodinâmico de partículas é através das frações D_{10} , D_{50} e D_{90} da distribuição de tamanhos de partícula acumulada. Neste tipo de distribuição, o eixo das abscissas representa a soma das frequências de todos os valores D menores ou iguais ao valor correspondente no ponto x . Portanto, o valor de $D_{90} = 100$ nm significa que 90% da amostra possui um diâmetro menor ou igual a 100 nm. Na distribuição cumulativa o valor de D_{50} representa o diâmetro médio das partículas na amostra.

Desta forma, para determinar a distribuição do tamanho de partícula foram realizadas análises de NTA para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM (Figura 4.9). Os valores das frações de distribuição cumulativa D_{10} , D_{50} e D_{90} na Tabela 4.5 indicam que partículas grandes são comumente observadas, levando em conta que todos os materiais foram calcinados em elevadas temperaturas.

A curva NTA do material CCM (Figura 4.9c) apresenta um perfil fino de distribuição de tamanhos de partícula, indicando que a alta temperatura (1150 °C) e o longo período de síntese (5 horas) provê o tempo necessário para a uniformização dos tamanhos de partícula. No caso do material preparado pelo método MASS, a rápida síntese não permite a homogeneização dos tamanhos de partícula, sendo observado uma distribuição larga na curva NTA (Figura 4.9a).

Figura 4.9. Curvas NTA de distribuição de tamanhos de partículas dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método a) MASS, b) CPC e c) CCM.

Tabela 4.5. Frações D_{10} , D_{50} e D_{90} da distribuição cumulativa de tamanho de partícula dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM.

Probabilidade acumulada	MASS (nm)	CPC (nm)	CCM (nm)
D_{10}	127	116	124
D_{50}	180	170	153
D_{90}	266	257	306

Nota-se na [Figura 4.9b](#) que o longo tempo de síntese do material preparado pelo método CPC tende à uniformização considerável dos tamanhos de partícula comparado àquela observada pelo método CCM. Porém, como o precursor do material foi preparado a partir de uma rota de coprecipitação, tamanhos de partículas menores também são esperados, indicado pela distribuição bimodal com picos em 119 e 175 nm, respectivamente.

Apesar da influência do tamanho de partícula nas propriedades ópticas dos materiais com luminescência persistente, estudos sistemáticos relacionados à variação do tempo de decaimento da luminescência persistente são escassos. Wang e colaboradores [\[73\]](#) demonstraram um aumento no tempo de decaimento da luminescência persistente com a diminuição do tamanho da partícula para o material $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Segundo Wang, como a luminescência persistente depende de defeitos superficiais, a diminuição do tamanho partícula promove uma maior exposição a *traps* por efeito do aumento da área superficial.

No entanto, este fenômeno não pode ser observado para a região de tamanhos de partículas obtidos, além de parâmetros como a concentração de íons Eu^{2+} é difícil de ser controlado. Deve-se ressaltar que ainda não está bem estabelecido como o fenômeno da luminescência persistente é efetivamente afetado pela morfologia da partícula, sendo necessário mais estudos para um melhor entendimento deste efeito [\[14,73,154\]](#).

4.5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) se baseia no fenômeno da interação entre elétron-matéria a fim de gerar imagens com perfil topográfico da amostra. As técnicas de microscopias convencionais utilizam a interação da matéria com a luz visível e um conjunto de lentes para se obter imagens ampliadas de uma amostra. No entanto, o limite de resolução dos microscópios ópticos é definido por efeitos de

difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Portanto, o limite de ampliação dos microscópios óticos pode alcançar 2000 vezes, chegando à escala micrométrica.

A microscopia eletrônica utiliza um feixe de elétrons capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, portanto, o limite de resolução para esta técnica pode chegar à escala de ampliação nanométrica. Nesta técnica, um feixe de elétrons é gerado termionicamente ou por emissão de campo por um canhão de elétrons, que é então acelerado por uma diferença de potencial (0,1 a 50 kV). O feixe é focalizado através de lentes magnéticas atingindo a amostra pontualmente. As lentes magnéticas desviam o feixe de forma a percorrer a amostra ponto a ponto, coletando informações de elétrons gerados por esta interação. Por fim, um computador processa os dados coletados e então gera a imagem [155–157].

A colisão do feixe de elétrons com a amostra resulta em diversos tipos de interações, dentre elas, os mais utilizados para se obter imagens de SEM são elétrons retroespalhados e elétrons secundários. Os elétrons retroespalhados consistem em elétrons que são desviados de sua trajetória como resultado de colisões elásticas e inelásticas, sendo detectados com energia próxima à de incidência. Como resultado, possuem maior penetração na amostra, o que leva a uma menor resolução lateral [155–157].

Outro resultado da interação do feixe com a amostra é a produção de elétrons secundários a partir de interações inelásticas, originados em cerca de 1 nm de profundidade para metais e 10 nm para o carbono. Estes elétrons são detectados com energia muito inferior à de incidência (2 a 5 eV) e, por serem originados na superfície da amostra possuem maior resolução lateral [155–157].

Deste modo, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram registradas a partir da detecção de elétrons secundários, a fim de se obter informações morfológicas sobre os compostos. A [Figura 4.10](#) mostra imagens SEM dos precursores preparados a partir da mistura

física e coprecipitado utilizados na síntese dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS CPC e CCM. As imagens do precursor preparado pela mistura física (Figura 4.10a) apresenta uma característica heterogênea contendo diferentes tamanhos e formas de partículas. Como o precursor foi preparado através de uma mistura física, os reagentes de partida mantêm sua morfologia.

Diferentemente, o precursor coprecipitado é formado a partir da precipitação dos silicatos à partir de uma solução aquosa homogêneo dos nitratos de estrôncio, magnésio, európio e disprósio, o que confere o aspecto do produto sólido com tamanho de partículas e formas semelhantes (Figura 4.10b).

Figura 4.10. Imagens de SEM dos precursores utilizados no preparo dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ método a) MASS (CCM) e b) CPC.

Também foram registradas as imagens de SEM dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM (Figura 4.11). O longo tempo de síntese em alta temperatura aplicado no preparo dos materiais sintetizados em fornos resistivos (CPC e CCM), confere partículas grandes com características de sinterização. Além disso, o longo tempo de síntese promove uma maior uniformidade no tamanho de partícula, corroborando com os resultados obtidos nas análises de NTA (Figura 4.9b e c).

Figura 4.11. Imagens de SEM dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método a) MASS, b) CPC e c) CCM.

A imagem de SEM dos materiais preparados pelo método MASS (Figura 4.11a) apresenta partículas de diferentes tamanhos comparados com as dos materiais preparados pelos métodos CPC e CCM. A curto tempo de síntese em forno micro-ondas contribui para a não sinterização das partículas, corroborando também com os dados obtidos na análise de tamanho de partícula NTA (Figura 4.9a).

4.6. Estrutura de absorção de raios X próximos à borda (XANES).

A Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (*X-ray Absorption Fine Structure* – XAFS) é uma técnica poderosa e versátil na determinação da estrutura em torno de um elemento selecionado e de seus estados de oxidação. Esta técnica é baseada no efeito fotoelétrico, onde o elemento ejeta um elétron de camadas mais internas após a absorção um fóton com energia específica, na região dos raios X (Figura 4.12).

Figura 4.12. Esquema representando o processo absorção de raios X por um elétron interno (camada K), seguida de sua ejeção (adaptado de [158]).

O espectro de XAFS é composto basicamente por duas regiões, a região da estrutura de absorção de raios X próximos à borda (*X-ray absorption near edge structure* – XANES) e uma região de oscilações que se estende a energias acima da borda (*Extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS). A [Figura 4.13](#) ilustra um espectro de XAFS de uma amostra de FeO demarcadas as regiões de XANES e EXAFS. Neste trabalho foi apenas abordada a região XANES, com o objetivo de obter informações sobre o estado de oxidação do elemento selecionado [\[158–160\]](#).

Figura 4.13. Típico espectro XAFS do FeO separada nas regiões próxima à borda de absorção (XANES) com informações eletrônicas e região pós-borda (EXAFS) com informações estruturais dos primeiros vizinhos do Fe (adaptado de [\[158\]](#)).

Desta forma, foram registrados espectros de absorção de raios X na região XANES dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM ([Figura 4.14](#)) na região de absorção da borda L_{III} do elemento európio a fim de observar a relação entre os estados de oxidação 2+ e 3+. Como a relação carga/raio entre os íons de estado divalente e trivalente é alterada, a região de absorção é deslocada, permitindo a diferenciação entre as duas espécies.

Os espectros de XAFS na região de XANES mostram dois picos centrados em 6975 e 6984 eV, atribuídos à absorção da borda L_{III} dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} , respectivamente, evidenciando a presença de ambas espécies em todos os materiais. A concentração relativa das espécies de európio divalente e trivalente é expresso em função dos valores de $A_{2+/3+}$, que representa a razão entre as áreas obtidas do pico de absorção do Eu^{2+} e do Eu^{3+} [135,161,162].

A relação entre as áreas dos picos de absorção de Eu^{2+}/Eu^{3+} foi obtida utilizando o *software* Athena (v.0.9.26) a partir da deconvolução das curvas em duas componentes com ajuste (*fitting*) de funções lorentzianas e uma função arcotangente para correção de linha de base. Valores de $A_{2+/3+} > 1$ indicam uma maior contribuição da espécie Eu^{2+} . Como os materiais preparados por diferentes metodologias apresentam a mesma estrutura em torno dos íons európio, apenas pequenas distorções são observadas e a razão entre áreas pode ser comparada [135,161–163].

Para o material $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ preparado pelo método MASS em forno micro-ondas, é possível observar uma maior contribuição associada à absorção da espécie Eu^{2+} , denotada por um valor de $A_{2+/3+}$ igual a 2,51. Por outro lado, nas curvas de deconvolução dos espectros XANES dos materiais preparados pelos métodos CPC e CCM em fornos resistivos, indica uma contribuição majoritária da espécie Eu^{3+} , com valores de $A_{2+/3+}$ iguais a 0,48 e 0,66 para os materiais CPC e CCM, respectivamente [135,161–163].

Estes resultados podem ser explicados pela reoxidação do íon $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ durante o processo de resfriamento [135], quando os materiais são preparados em fornos resistivos. Neste sistema, a atmosfera de $CO(g)$ é gerada na etapa de aquecimento pela decomposição do carvão ativado em temperaturas superiores a 700 °C [164]. Como o fluxo de $CO(g)$ não é constante durante a síntese, a redução do fluxo de monóxido de carbono provoca a reoxidação do íon Eu^{2+} , principalmente na etapa de resfriamento [135]. Considerando que no método MASS a etapa de resfriamento é muito mais rápida, o estado do európio divalente é dominante.

Figura 4.14. Espectros XANES registrados na borda L_{III} do Eu dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) MASS, b) CPC e c) CCM. E as contribuições dos picos de Eu^{2+} e Eu^{3+} obtidos pela deconvolução da curva. Duas funções Lorentzianas foram utilizadas no *fitting*, e uma função arcotangente utilizada como baseline.

Além disso, a radiação micro-ondas influencia na reação de formação do monóxido de carbono $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$, deslocando a produção da atmosfera de CO(g) para temperaturas próximas a 200 °C, ao contrário dos 700 °C necessários no aquecimento convencional em forno resistivo [164].

Uma versatilidade da espectroscopia de absorção de raios X é a possibilidade de registrar medidas *in-situ* durante a síntese dos materiais, tornando uma poderosa técnica com a finalidade de se elucidar mecanismos de redução do íon Eu^{3+} simulando a preparação dos materiais. A partir do monitoramento da borda de absorção L_{III} do európio durante o aquecimento é possível identificar o início do processo de redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$. Baseado nestes resultados e dos dados obtidos a partir das curvas de análise térmica (Figura 4.2a) é possível propor o desenvolvimento de mecanismos de formação dos materiais [135,162].

Para o desenvolvimento do mecanismo de redução do íon Eu^{3+} no material $Sr_{1,8}MgSi_2O_7 \cdot 0,2Eu^{2+}$, foram realizadas análises de XANES *in situ*, simulando o método cerâmico (CCM). A Figura 4.15a mostra os espectros XANES 3D em função da temperatura e, a Figura 4.15b apresenta o perfil 2D representado em função de variação de cores. Os espectros registrados na região de 6960 a 7020 eV, monitoradas na faixa de temperatura de 30 a 700 °C não apresentaram alterações referentes aos perfis dos picos de absorção, semelhante ao espectro obtido a 700 °C. Por outro lado, os espectros de absorção obtidos na faixa de temperatura de 700 a 1150 °C (Figura 4.15) apresentaram variações nos picos de absorção das espécies Eu^{3+} e Eu^{2+} , evidenciando o processo de redução em temperaturas elevadas. A predominância do pico de absorção referente à espécie európio divalente encontra-se em temperaturas superiores a 1050 °C, confirmando a importância da utilização de altas temperaturas para maior redução do íon Eu^{3+} .

Figura 4.15. Espectros XANES em função da temperatura registrados na borda de absorção L_{III} do Eu do precursor do material $\text{Sr}_{1,8}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0,2\text{Eu}^{2+}$ preparado a partir da mistura física e pré-calcinado a 750 °C por 2 horas em atmosfera de ar, representados em a) cascata e, b) perfil em 2D. Os espectros foram registrados durante o aquecimento da amostra em atmosfera CO(g) 5% / He(g) 95 %, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A fim de se investigar a evolução da concentração de espécies Eu^{2+} durante a simulação da síntese do material foi comparada a variação da intensidade de absorção referente a borda de absorção L_{III} do íon európio divalente (8986 eV) em função da temperatura (Figura 4.16).

A Figura 4.16 mostra um aumento na intensidade de absorção na faixa de temperatura de 820 a 1100 °C, confirmando a redução do íon európio trivalente, com picos relativos à taxa de conversão de $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ localizados nas temperaturas 920 e 1020 °C.

Figura 4.16. Evolução da intensidade do pico de absorção da borda L_{III} Eu^{2+} , monitorado em 8986 eV, em função da temperatura.

A presença do segundo evento da derivada em torno de 1020 °C indica uma segunda etapa de redução do íon trivalente. De acordo com os dados de análise térmica realizada sob atmosfera de CO(g) do precursor preparado à partir da mistura física e pré-calcinado a 750 °C (Figura 4.2a), a segunda etapa de redução coincide com a decomposição térmica do SrCO_3 . Desta forma, é possível correlacionar a redução do íon Eu^{3+} com decomposição do carbonato

de estrôncio devido a liberação de $\text{CO}_2(\text{g})$, o que dificulta a interação dos íons Eu^{3+} com a atmosfera redutora de $\text{CO}(\text{g})$. Após a decomposição total do carbonato de estrôncio, a taxa de redução de európio divalente volta a crescer, sendo observada como um ombro na derivada na temperatura de 1020 °C (Figura 4.16).

Desta forma, é possível inferir que a redução do íon Eu^{3+} em ~820 °C (Figura 4.16) se inicia antes da temperatura de formação da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (~ 900 °C) (Figura 4.2), levando a substituição dos íons Eu^{2+} em sítios de Sr^{2+} . Vale ressaltar que esta substituição do íon Eu^{2+} é preferencial comparado à do Eu^{3+} , considerando a semelhança entre os raios iônicos do Eu^{2+} (1,25 Å) e Sr^{2+} (1,26 Å), o número de coordenação (NC: 8) e o estado de oxidação (2+), como discutido no item 4.3 [17,138,143,147,148].

Também foi observado na curva evolução da intensidade do pico de absorção da borda L_{III} Eu^{2+} (Figura 4.16) um patamar constante da intensidade de absorção referente às espécies Eu^{2+} no intervalo de temperatura entre 1100 a 1150 °C. Levando em conta que a atmosfera redutora é mantida durante a análise, o fenômeno da reoxidação do íon Eu^{2+} não é observado. Este resultados obtidos *in situ* corroboram com os dados dos espectros XANES dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método CPC e CCM (Figura 4.14b-c), onde observa-se uma maior intensidade da curva de deconvolução referente a absorção da borda L_{III} do íon Eu^{3+} comparada com a do íon Eu^{2+} devido a sua reoxidação [135,162].

Portanto, a concentração de európio divalente é mais pronunciada para estes materiais preparados pelo método MASS comparados com os métodos CPC e CCM, sugerindo que o aquecimento indutivo é mais eficiente na produção da espécie divalente. Além do mais, a maior concentração da espécie ativadora Eu^{2+} impacta diretamente na eficiência da luminescência persistente destes sistemas, sugerindo que estes os materiais fotônicos preparados pelo método MASS possuem potencial aplicação como materiais com luminescência persistente.

Capítulo 5

Propriedades luminescentes

5.1 Investigação das propriedades fotoluminescentes (PL)

5.2 Espectroscopia na região do UV-Vácuo utilizando radiação síncrotron

5.3 Análise de termoluminescência(TL)

5.4 Luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

5.5 Mecanismo da luminescência persistente para $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

5. PROPRIEDADES LUMINESCENTES

Neste capítulo é reportado o estudo da fotoluminescência, luminescência persistente e termoluminescência dos materiais codopados com todos os íons lantanídeos $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM, bem como do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado por diferentes métodos (MASS, CPC e CCM). As propriedades luminescentes foram investigadas por meio das seguintes análises: *i*) espectroscopia de fotoluminescência convencional de excitação e de emissão na região do UV-Vis; *ii*) espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo utilizando radiação síncrotron; *iii*) curvas de decaimento da luminescência persistente e *iv*) análise de termoluminescência (TL). A partir das informações estruturais, morfológicas e eletrônicas é possível avaliar as propriedades luminescentes em função da variação dos codopantes e das metodologias de síntese na preparação dos materiais com luminescência persistente. Por fim, pode-se desenvolver o mecanismo da luminescência persistente para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ preparados neste trabalho.

5.1. Investigação das propriedades fotoluminescentes (PL)

5.1.1. Espectroscopia de excitação

Os espectros de excitação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM foram registrados à temperatura ambiente através do monitoramento da transição interconfiguracional $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} (λ_{em} : 520 nm) (Figura 5.1a-b). É possível observar espectros de excitação semelhantes com quatro bandas largas de absorção centradas em 408, 360, 309 e 275 nm atribuídas às transições $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)$ do íon európio divalente. Estes dados evidenciam que a codopagem com íons TR^{3+} não afetam significativamente a estrutura eletrônica do íon emissor.

Figura 5.1. Espectros de excitação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ a) TR^{3+} : La – Gd e b) TR^{3+} : Eu – Lu preparados pelo método CCM, monitorados na banda de emissão $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} em 520 nm.

Em um campo esfericamente simétrico, os orbitais 5d encontram-se em estados quintuplamente degenerados, isto é, de mesma energia. Como o íon Eu^{2+} está inserido em um sítio de baixa simetria (C_s), seus orbitais 5d podem ser desdobrados em até 5 níveis de energia [28,44,148,165]. Isto sugere que possivelmente exista um estado em regiões de maiores energias, por exemplo, na região do UV-Vácuo, que posteriormente será discutido no tópico 5.2.

Da mesma forma, os espectros de excitação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelos métodos MASS, CPC e CCM mostraram perfis semelhantes para todos os materiais, exibindo pequenas diferenças nas intensidades relativas entre as bandas de excitação (Figura 5.2).

Figura 5.2. Espectros de excitação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM, monitorados na banda de emissão $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} em 520 nm.

As diferenças observadas quanto as intensidades de absorção relativas podem ser influenciadas por fatores como o tamanho de partícula. Por outro lado, as bandas de absorção não são deslocadas, evidenciando que o íon Eu^{2+} é afetado da mesma forma pelo campo ligante em todos os materiais. É importante ressaltar que as bandas largas de absorção compreendem a faixa espectral do UV ao início da região do visível em torno de 450 nm, evidenciando que estes materiais podem ser excitados utilizando luz solar, o que viabiliza aplicações como sensibilizadores de células fotovoltaicas e pigmentos luminescentes para iluminação de segurança.

5.1.2. Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM foram registrados sob excitação em 396 nm na transição $4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2\text{D})$ do íon Eu^{2+} (Figura 5.3). É observado uma banda larga de emissão na faixa de 420 e 550 nm similar em todos os materiais, onde a banda larga de emissão centrada em 470 nm foi atribuída à transição interconfiguracional $4f^65d^1(^2\text{D}) \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ do íon Eu^{2+} .

A semelhança nos perfis espectrais da banda larga de emissão em torno de 470 nm, ilustrada na Figura 5.3, sugere que a presença dos diferentes íons codopantes (TR^{3+}) não afetam a estrutura eletrônica do íon emissor. Além do mais, é possível observar picos finos de baixíssima intensidade de emissão na região de 570 a 680 nm, atribuído às transições intraconfiguracionais dos íons: Eu^{3+} [$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (580, 590 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 e 618 nm)], Pr^{3+} [$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (596 e 603 nm) e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (644 nm)] e Sm^{3+} [$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (580 nm), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (600 nm) e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (649 nm)] [33,166,167].

Figura 5.3. Espectros de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ a) TR^{3+} : La – Gd e b) TR^{3+} : Eu – Lu preparados pelo método CCM, sob excitação em 396 nm.

Sabe-se que a comparação da intensidade de luminescência em sólidos não é quantitativa (com exceção de medidas de rendimento quântico em esfera integradora). Porém uma comparação qualitativa pode ser realizada desde que mantidos iguais alguns parâmetros como massa de composto, altura da superfície em relação ao equipamento etc. Feito isso, é observada uma alteração nas intensidades de emissão referentes às bandas largas oriunda do íon Eu^{2+} em função da codopagem de íons terras raras trivalentes (Figura 5.4).

Figura 5.4. Intensidade máxima de emissão em função dos codopantes obtidas no espectro de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM, sob excitação em 396 nm.

Esta característica espectroscópica sugere a existência de uma tendência do aumento na intensidade de luminescência para os materiais codopados com íons TR^{3+} pesados (Tb – Lu), ao passo que se observa uma supressão de luminescência quando os materiais são codopados com íons TR^{3+} leves (La – Eu).

Diversos fatores afetam a intensidade de um material com luminescência persistente, visto que esse é um fenômeno onde há uma competição entre a emissão e o armazenamento da energia. Aitasalo et. al. explica que o aumento da intensidade de emissão dos materiais codopados com íons terras raras pesados ($\text{Tb}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$) pela possível absorção dos codopantes, seguida da transferência de energia para o íon Eu^{2+} . Explica ainda que a supressão de luminescência dos materiais codopados com íons TR^{3+} leves ($\text{La}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$) ocorre *via* decaimentos não radiativos, levando em conta a estrutura dos níveis de energia dos codopantes [138]. Porém essa explicação não condiz com, por exemplo, os codopantes La^{3+} e Lu^{3+} que não possuem níveis eletrônicos nessa região de energia.

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM foram registrados sob excitação em 396 nm na transição $4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2\text{D})$ do íon Eu^{2+} com o objetivo de se comparar os métodos de síntese (Figura 5.5). Nota-se que não existem deslocamentos e alterações significativas nas intensidades da banda larga de emissão centrada em 470 nm, sugerindo que a variação do método de síntese não influencia nos perfis espectrais de emissão do íon Eu^{2+} . Portanto, o material pode ser obtido por qualquer um dos três métodos de síntese com características fotoluminescentes semelhantes.

A excitação na banda larga de absorção oriunda da transição interconfiguracional do íon Eu^{2+} em 396 nm coincide com a energia da transição intraconfiguracional $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} . Portanto, foi possível observar dois picos finos emissão centrados em 613 e 617 nm atribuídos à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Este comportamento espectroscópico evidencia a presença de espécies de európio trivalente que não foram reduzidas nas sínteses dos materiais, indicando que o processo de redução não foi completamente eficiente. Os picos finos de emissão apresentam baixíssimas intensidades, porém seguindo uma ordem crescente nos materiais preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM. Este resultado sugere que o material preparado

pelo método MASS apresenta um processo de redução dos íons Eu^{3+} mais eficiente do que para os métodos CPC e CCM, corroborando com os dados obtidos a partir da técnica de absorção de raios X (XANES), ilustrados na Figura 4.14.

Figura 5.5. Espectros de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM, sob excitação em 396 nm.

A cor de emissão de um material na região do visível pode ser representada pela soma das componentes monocromáticas vermelho, verde e azul do espectro de emissão, formando o sistema conhecido como RGB. No entanto, a detecção das cores pelo olho humano não é igualmente sensível a essas três componentes, de forma que a cor verde é mais sensível do que a cor vermelha, por exemplo [127]. Desta forma, a comissão internacional de iluminação (*Commission Internationale de l'Éclairage* – CIE) padronizou um colorímetro representado em um plano cartesiano, onde foi possível atribuir a cor de um determinado material em coordenadas x,y através de seu espectro de emissão. O diagrama de cromaticidade leva em consideração as

intensidades das bandas de emissão do composto e a sensibilidade do olho humano a cada componente de cor.

A partir dos espectros de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM foi possível determinar as coordenadas de cor no diagrama de cromaticidade CIE (Figura 5.6). Os valores das coordenadas x,y (Tabela 5.1) foram definidos pela intensa banda de emissão centrada em 470 nm, indicando que os materiais luminescentes $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) atuam como emissores de cor azul.

Figura 5.6. Diagrama de cromaticidade CIE da emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparado pelo método CCM.

Tabela 5.1. Coordenadas de cromaticidade CIE xy obtidas através do espectro de emissão dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) sob excitação em 396 nm.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
x	0,106	0,107	0,108	0,110	0,108	0,112	0,107	0,108	0,106	0,106	0,105	0,106	0,106	0,106	0,106	0,106
y	0,230	0,233	0,228	0,231	0,222	0,226	0,233	0,226	0,231	0,231	0,232	0,230	0,231	0,229	0,229	0,230

Deve-se ressaltar que a cor de emissão dos materiais é oriunda do íon emissor Eu^{2+} e, portanto, evidenciando que não sofre influência dos diferentes íons codopantes TR^{3+} , bem como das três metodologias de síntese MASS, CPC e CCM. Considerando que o íon európio divalente apresenta transições interconfiguracionais fortemente influenciadas pelo ambiente químico, a semelhança nos perfis espectrais de emissão indica que o íon Eu^{2+} é afetado de forma similar para todos os materiais preparados neste trabalho.

5.2. Espectroscopia na região do UV-Vácuo utilizando radiação síncrotron

Normalmente, o estudo da fotoluminescência utiliza como fonte de luz uma lâmpada de arco voltaico de xenônio, em equipamentos de bancada. Esta lâmpada produz uma radiação eficiente na região de 250 a 900 nm. Porém alguns materiais necessitam de uma fonte de excitação em regiões de maior energia para determinação de *band gap*, bandas de transferência de carga LMCT *etc.* Além do mais, os gases presentes na atmosfera como o oxigênio atuam como filtros de radiação UV, absorvendo grande parte da radiação de comprimentos de onda menores do que 200 nm.

Como alternativa, a radiação síncrotron atua como uma fonte de luz capaz de fornecer radiação de comprimentos de onda desde a região do infravermelho (de baixa energia) até raios X (de alta energia) com um alto fluxo de fótons. Portanto, é possível alcançar comprimentos de onda na região do UV-Vácuo (VUV) utilizando uma fonte de radiação síncrotron sob alto vácuo para um estudo espectroscópico em regiões de mais alta energia.

De forma geral, a [Figura 5.7a](#) mostra o espectro de luminescência do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método MASS na forma 3D. O perfil de contorno 2D da [Figura 5.7b](#) foi gerado a partir do gráfico 3D baseado em energia de excitação *versus* comprimento de onda de emissão para melhor compreensão das regiões espectrais. De posse

das informações de fotoluminescência (Figura 5.7b) foi obtido o espectro de emissão na região de 300 a 900 nm, sob excitação em 7 eV (Figura 5.7c).

Semelhantemente, o espectro de excitação ilustrado na Figura 5.7d foi construído a partir de uma seção transversal em λ_{em} : 470 nm do perfil de contorno (Figura 5.7b), obtendo assim o comportamento espectroscópico da transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)$ do íon Eu^{2+} . Deve-se ressaltar que os espectros de luminescência registrados para o material $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ preparado pelos métodos CPC e CCM (Figura 5.8 e Figura 5.9, respectivamente) foram construídos de forma semelhante àqueles do material preparado pelo método MASS.

Os espectros de emissão dos materiais preparados pelos diferentes métodos (Figura 5.7c, Figura 5.8c e Figura 5.9c) exibem uma banda larga intensa centrada em 470 nm característica da transição $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon európio divalente. Por outro lado, os picos finos de emissão centrados em torno de 572, 661 e 750 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ do íon Dy^{3+} , respectivamente. Além do mais, foram observadas bandas finas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 2, 3 e 4) do íon Eu^{3+} confirmando que não houve uma redução completa deste íon, corroborado pelos espectros de emissão sob excitação em λ_{ex} : 396 nm (Figura 5.5).

Quando se compara as intensidades de emissão das transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ do íon Dy^{3+} com a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} nos compostos, nota-se uma maior intensidade da banda proveniente do íon európio no material preparado pelo método cerâmico do que naqueles preparados pelos métodos MASS e CPC (Figura 5.7c, Figura 5.8c e Figura 5.9c). De forma qualitativa, este resultado sugere uma menor eficiência de redução dos íons Eu^{3+} quando utilizado o método CCM, confirmados pelos dados obtidos pela técnica de absorção de raios X na região de XANES (Figura 4.14).

Os espectros de excitação monitorados na transição $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} em λ_{em} : 470 nm (Figura 5.7d, Figura 5.8d e Figura 5.9d) mostram uma banda larga de absorção em torno de 5,25 eV (236 nm) atribuída à transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)$ do íon Eu^{2+} . A presença desta banda evidencia os 5 desdobramentos previstos para os orbitais 5d em um sítio de baixa simetria, sendo 4 deles observados na região do UV-Vis (Figura 5.2) como reportados por Hölsä, *et al.* [28].

A banda de maior intensidade de absorção em 7 eV corresponde ao *band gap* da matriz, com um valor obtido através do método da derivada igual a E_g : 6,90, 6,95, $7,00 \pm 0,05$ eV para o material preparado pelos métodos MASS, CPC e CCM, respectivamente. Estas bandas são atribuídas à transição entre o topo da banda de valência, composta majoritariamente por orbitais 2p preenchidos do ânion O^{2-} e, a base da banda de condução, formada principalmente por orbitais vazios 4d do cátion Sr^{2+} . A diferença de valores de *band gap* obtidos encontram-se na ordem da resolução da linha TGM, portanto, não apresentam significativas diferenças entre os materiais preparados pelos diferentes métodos.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ - Método MASS

Figura 5.7. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, espectro de emissão com excitação em 7,0 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $4f^6 5d^1({}^2\text{D}) \rightarrow 4f^7({}^8\text{S}_{7/2})$ do íon Eu^{2+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método MASS.

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ - Método CPC

Figura 5.8. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, espectro de emissão com excitação em 7,0 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $4f^6 5d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método CPC.

Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ - Método CCM

Figura 5.9. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, espectro de emissão com excitação em 7,0 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição 4f⁶5d¹(²D)→4f⁷(⁸S_{7/2}) do íon Eu²⁺, do material Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ preparado pelo método CCM.

Para estudar a influência dos codopantes TR^{3+} na estrutura dos níveis de energia da matriz, foi necessário sintetizar os materiais $\text{Sr}_{1,98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:0,02\text{TR}^{3+}$ (dopados com os íons TR^{3+} : Ce – Yb) sem a presença do íon Eu^{2+} . Neste caso, os materiais foram preparados somente pelo método CCM em atmosfera estática de ar, e caracterizados pela técnica de XPD (Figura A1).

O espectro 3D do material dopado apenas com íons Dy^{3+} ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$), exibe as transições intraconfiguracionais oriundas do estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ do íon terra rara apenas sob excitação em energia acima de 6,1 eV (Figura 5.10a). Foi também criado um perfil de contorno 2D onde foi possível extrair o espectro de excitação monitorado na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (λ_{em} : 573 nm) do íon Dy^{3+} , bem como o de emissão com excitação em 7 eV (Figura 5.10b). Neste caso, o espectro de emissão mostra bandas finas em 750, 663, 572 e 478,5 nm atribuídas às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$, $^6\text{H}_{13/2}$, $^6\text{H}_{15/2}$ do íon Dy^{3+} , respectivamente (Figura 5.10c).

O espectro de excitação monitorado na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ exibe bandas de absorção na região de 6,1 a 7,7 eV (Figura 5.10d). Esta faixa espectral compreende uma série de transições eletrônicas, o que dificulta sua interpretação. Uma possível atribuição corresponde à transição LMCT entre a banda de valência da matriz e o íon Dy^{3+} , resultando na diferença de energia entre o topo da BV e o estado fundamental $^5\text{I}_8$ do íon Dy^{2+} . No entanto, há ainda a possibilidade da excitação do íon Dy^{3+} *via* formação de éxciton, ou seja, devido a formação de um par elétron-buraco ($e^- - h^+$). De maneira simplificada, os éxcitons podem ser tratados como um par elétron-buraco, ligados por meio de uma interação Coulômbica. Em materiais com altos valores de *band gap*, os éxcitons observados à temperatura ambiente encontram-se em um regime de curta distância, onde sua energia de ligação é da ordem de 0,1 a 1 eV. Essa energia típica de formação de um éxciton corresponde ao *band gap* da matriz subtraída da energia de ligação envolvida no par $e^- - h^+$, sendo criados a partir da excitação de elétrons oriundos da banda de valência. Desta forma, os níveis de éxcitons são encontrados próximos à banda de condução, tipicamente 1 eV abaixo de sua base [168].

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ - Método CCM

Figura 5.10. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, espectro de emissão com excitação em 7,0 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ em 570 nm do íon Dy^{3+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Desta forma, aplicando-se a derivada da curva do espectro de excitação (Figura 5.10d) pode-se ter uma estimativa mais concordante com o valor em energia correspondente à transição. A derivada da curva de excitação exibe dois pontos máximos nos valores de 6,5 e 6,7 eV. Estes pontos máximos apresentam de acordo com valores descritos na literatura como uma transição proveniente da banda de transferência de carga entre BV e o íon Dy^{3+} [17,20,47] e, uma excitação *via* éxciton (E_x), respectivamente [17,28,44]. Neste caso, este estudo ainda merece ser mais aprofundado para uma melhor atribuição dos éxcitons.

Para isso, foram estudados os espectros 3D dos materiais dopados com os demais íons terras raras trivalentes Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$) registrados à temperatura (Figura A2 – A13). Os espectros de emissão exibiram bandas finas oriundas das transições $4f^N-4f^N$ característica de cada íon TR^{3+} , exceto para os íons Ho^{3+} e Er^{3+} onde nenhuma emissão oriunda destes íons foram observadas. Quanto ao íon Ce^{3+} , foi observada a banda interconfiguracional $4f^{N-1}5d^1 - 4f^N$ (Figura A2).

Os espectros de excitação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ monitorados na transição intraconfiguracional 4f dos íons terras raras (Figura 5.11) mostram uma banda larga de absorção na região de 6,5 a 7 eV para os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Considerando o mesmo padrão de absorção observado para estes materiais, pode-se concluir que esta região de absorção está associada com características intrínsecas da matriz, como a formação de éxcitons discutida para o material dopado com o íon Dy^{3+} . A banda larga de absorção na região de 5,2 a 5,8 eV no espectro de excitação do íon Tb^{3+} (Figura 5.11) é atribuída às transições interconfiguracionais $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$.

Figura 5.11. Espectros de excitação dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{TR}^{3+}$ a) TR^{3+} : Ce – Gd e b) TR^{3+} : Tb – Yb preparados pelo método CCM, monitorados na transição característica de cada íon, indicada na figura.

Nota-se que a banda de excitação do Eu^{3+} está muito acima dos 4 eV previstos para a LMCT desse íon na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Porém as medidas na região do VUV iniciam em 4,5 eV. Fez-se necessário, portanto, registrar o espectro de excitação do composto $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ na região do UV (Figura 5.12b). O espectro de excitação mostra picos finos de absorção atribuídos às transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , cujos baricentros encontram-se em torno de 297 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{I}_J$), 318 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{H}_J$), 361 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_4$), 393 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$), 415 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_3$) e 464 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_2$) [46,51,55,127,167,169]. Além das transições intraconfiguracionais, uma banda de excitação oriunda da transição LMCT, com máximo em 270 nm, cujo máximo da derivada encontra-se em 4,00 eV, corroborando com a literatura [17,28,58]. Desta forma, as energias obtidas a partir da curva derivada dos espectros de excitação na região do UV-Vácuo (Figura A2 – A13) encontram-se na Tabela 5.2.

Figura 5.12. a) Esquema representando uma transição LMCT entre a banda de valência de uma matriz e o estado fundamental de um íon TR^{2+} e, b) Espectro de excitação à temperatura ambiente do material $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{3+}$ preparado pelo método CCM, monitorado na transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 613 nm.

Tabela 5.2. Valores da transição LMCT entre a matriz $Sr_2MgSi_2O_7$ e o íon TR^{3+} dopante, resultando na diferença entre o topo da BV e o estado fundamental de cada íon TR^{2+} correspondente, calculados a partir da determinação experimental da LMCT do íon Eu^{3+} e, valores dos picos máximos de excitação obtidos a partir da curva derivada dos espectros de excitação na região do UV-Vácuo.

TR^{3+}	ΔE_{BV}^{2+} <i>teo.</i> (eV)	Pico da taxa máxima de excitação (eV)		
Ce	8,17	6,23	-	-
Pr	6,87	6,12	-	-
Nd	6,47	6,00	6,19	6,65
Sm	5,29	5,83	6,56	-
Eu	4,00	4,00*	5,19	5,70
Gd	8,90	6,43	-	-
Tb	7,47	5,20	5,70	6,40
Dy	6,48	6,50	6,70	7,30
Ho	6,71	-	-	-
Er	6,80	-	-	-
Tm	5,68	6,70	7,30	-
Yb	4,37	6,60	6,70	7,20

* Obtidos através do espectro de excitação na região do UV-Vis

5.3. Análise de termoluminescência (TL)

A termoluminescência (TL) ou luminescência termoestimulada é um fenômeno de emissão de luz provocada pelo aquecimento de uma amostra. Diferente da incandescência, onde o aquecimento da amostra provoca uma emissão de um corpo negro, na termoluminescência a absorção de energia térmica promove a despopulação de cargas (elétrons ou buracos) armazenadas em *traps* resultando na emissão de luz.

A análise de termoluminescência mede a emissão de luz por um material durante uma rampa de aquecimento controlada, após cessada a absorção de radiação eletromagnética (luz ambiente, solar, radiação UV, raios X, raios γ etc). No mecanismo de emissão da luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$, a excitação de um elétron do íon Eu^{2+} é transferido para BC da matriz e depois armazenado em *traps* abaixo da banda de condução.

Levando em conta que os níveis de energia das armadilhas de elétrons encontram-se próximos da banda de condução, através da absorção de energia térmica o elétron pode ser desarmadilhado, e então recombinado com o íon ativador gerando a emissão de luz.

Considerando que a etapa de desarmadilhamento é um fenômeno de primeira ordem, isto é, que após o retorno do elétron para banda de condução do material o único fenômeno que ocorre é a emissão de luminescência (desconsiderando a possibilidade do elétron ser novamente armadilhado), a probabilidade do desarmadilhamento do elétron pode ser descrita conforme a equação 5.1 [14,170,171].

$$\rho = \tau^{-1} = s e^{-\left(\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (5.1)$$

Onde ρ é a probabilidade do elétron ser liberado da armadilha, τ é o tempo médio que o elétron permanece armadilhado, s é o fator de frequência (dado em s^{-1}) que fornece informações

a respeito da facilidade do elétron ser desarmadilhado, E é a energia da armadilha em relação à banda de condução, T é a temperatura e k_B é a constante de Boltzmann.

Nota-se na [equação 5.1](#) que a probabilidade de o elétron ser liberado da armadilha é regido pelo termo $k_B T$. Caso a diferença de energia entre o nível eletrônico da armadilha e a BC for muito grande, isto é, $E \gg k_B T$, o elétron permanecerá armadilhado. Desta forma, por meio da análise de termoluminescência é possível correlacionar os picos de emissão de luz a uma dada temperatura com a “profundidade” em energia dos *traps*.

Portanto, a termoluminescência fornece informações da concentração de defeitos “efetivos” e a energia necessária para seu desarmadilhamento. Os “defeitos efetivos” correspondem às armadilhas que são populadas por elétrons, podendo ser influenciada, por exemplo, pela concentração de íons ativadores.

Levando em conta que os íons TR^{3+} podem atuar como armadilhas de elétrons, a análise de curva de emissão termoluminescente dos materiais $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, TR^{3+}$ (TR^{3+} : La – Lu) preparados pelo método CCM foram realizadas a fim de se compreender a influência dos codopantes na estrutura dos níveis de energia das armadilhas no material. As medidas foram registradas após cessada a irradiação em λ_{ex} : 365 nm durante 3 minutos ([Figura 5.13](#)), com o objetivo de popular os níveis dos *traps*. Também foi necessário o tempo de *delay* de 3 minutos após o término da excitação, para não saturar o detector durante as medidas.

As curvas de emissão termoluminescente exibem uma banda de alta intensidade na região de 70 – 100 °C para os materiais codopados com os íons Dy^{3+} e Tm^{3+} ([Figura 5.13](#)). Deve-se considerar que esta região de temperatura é observada para os materiais mais eficientes que apresentam um longo tempo de emissão da luminescência persistente à temperatura ambiente [[14,16,19,25,72,82,84,86,116,126,172–176](#)].

Figura 5.13. Curva de emissão termoluminescente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (Y, La – Lu) preparados pelo método CCM, com 3 minutos de excitação com uma lâmpada de λ_{ex} : 365 nm e 3 minutos de *delay*, monitorados com emissão global.

A curva de emissão termoluminescente do material codopado com o íon Tm^{3+} apresenta também uma contribuição em intervalos de maiores temperaturas, indicando defeitos mais profundos. Este resultado sugere uma liberação de elétrons mais lentas, podendo influenciar no tempo de emissão da luminescência persistente, discutida no [tópico 5.4](#).

Por outro lado, os demais materiais codopados com os íons Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} apresentam menores intensidades de emissão quando comparado aos materiais codopados com os íons Dy^{3+} e Tm^{3+} . Estes resultados indicam que os íons codopantes trivalentes disprósio e túlio atuam mais eficientemente como armadilhas de elétrons nestes materiais, levando a materiais com luminescência persistente mais promissores na região do azul.

A partir das curvas de termoluminescência (Figura 5.13) foram obtidos os valores de temperatura dos picos máximos de emissão apresentados na Tabela 5.3. É possível observar um padrão nos valores de temperatura, particularmente nas regiões de 85 – 100, 210 – 235, 290 – 330 e 400 – 445 °C. Estes valores sofrem pouca influência com a variação do íon codopante TR^{3+} , indicando que provavelmente a termoluminescência é oriunda de defeitos intrínsecos da matriz [28].

Tabela 5.3. Posição dos picos de termoluminescência em função do íon codopante para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (Y, La – Lu) preparados pelo método CCM.

TR^{3+}	Temperatura de pico (°C)				
Y	85	-	210	300	445
La	95	-	235	-	-
Ce	90	-	225	310	425
Pr	120	-	235	-	-
Nd	105	-	235	-	400
Sm	100	-	235	-	400
Eu	85	-	210	285	-
Gd	100	175	235		400
Tb	95	200	235	290	-
Dy	90	195	-	290	-
Ho	100	175	240	-	425
Er	85	-	210	300	-
Tm	100	-	225	330	-
Yb	100	160	-	305	-
Lu	95	195	-	300	-

Como discutido, o pico da curva de termoluminescência localizado na região de 80 – 100 °C é reportado em materiais com alta eficiência na luminescência. Por outro lado, os picos situados em maiores temperaturas são também importantes para materiais aplicados em dosimetria, devido à capacidade de manter o elétron armadilhado à temperatura ambiente [28].

A diferença dos precursores e dos processos de síntese podem resultar em partículas de diferentes tamanhos e morfologias. Considerando que a luminescência persistente é fortemente influenciada por defeitos superficiais, metodologias de síntese distintas resultarão em diferentes estruturas dos níveis de armadilhas de elétrons. Desta forma, para obter informações sobre a influência do método de síntese nas propriedades da luminescência persistente, foram registradas curvas de emissão termoluminescente do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelos métodos MASS, CPC e CCM (Figura 5.14).

As curvas de emissão termoluminescente da Figura 5.14 exibiram também uma banda de alta intensidade de emissão ideal para luminescência persistente à temperatura ambiente, centrada em 91, 99 e 102 °C para os materiais preparados pelo método CCM, CPC e MASS, respectivamente. Nota-se que o material preparado pelo método MASS apresentou uma intensidade de emissão termoluminescente muito superior aos demais materiais, evidenciando uma maior concentração de *traps* efetivos.

Além do mais, a maior concentração de íons Eu^{2+} no material preparado por MASS, evidenciado pela absorção de raios X na região de XANES (Figura 4.14), pode também contribuir para a maior intensidade de emissão da curva de termoluminescência. Neste caso deve-se considerar que uma maior concentração do íon ativador também promove uma maior população das armadilhas de elétrons.

Ademais, o fato da síntese do material preparado pelo método MASS atingir temperaturas mais elevadas comparado aos métodos CPC e CCM pode também promover um aumento na formação dos defeitos como $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, que são termodinamicamente favoráveis com o aumento da temperatura. Também, a rápida taxa de resfriamento do método MASS faz com que os defeitos formados sejam mantidos, uma vez que a baixa mobilidade iônica à temperatura ambiente não permite a reorganização do retículo cristalino.

Figura 5.14. Curva de emissão termoluminescente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método MASS, CPC e CCM, com 3 minutos de excitação com uma lâmpada de $\lambda_{\text{ex.}}$ 365 nm e 3 minutos de *delay*, monitorados com emissão global.

Quando se compara as curvas de emissão termoluminescente do material preparado pelos métodos CPC e CCM (Figura 5.14), observa-se que o material preparado por CPC apresenta uma maior intensidade de emissão com contribuições deslocadas para maiores temperaturas. A distribuição com menores tamanhos de partículas observada na análise NTA para o material preparado por CPC (Figura 4.9) sugere uma maior concentração de defeitos superficiais [73]. Como consequência, a contribuição de defeitos na região de maior temperatura resulta em um maior tempo de duração da luminescência persistente, uma vez que os elétrons armadilhados em defeitos mais profundos levam mais tempo para serem liberados como será melhor discutido no próximo tópico.

5.4. Luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

O estudo do tempo de duração da luminescência persistente foi realizado pelo acompanhamento do decaimento da emissão dos materiais. Os dados foram registrados com monitoramento do máximo de emissão da transição interconfiguracional $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} (λ_{em} : 470 nm) à temperatura ambiente sob excitação em λ_{ex} : 396 nm durante 5 minutos. Logo após cessada a irradiação, a curva de decaimento de emissão da luminescência persistente foi registrada no período de 100 minutos.

A curva de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) preparados pelo método CCM (Figura 5.15) exibe intensidades de emissão superiores para os materiais codopados com os íons Dy^{3+} e Tm^{3+} , quando comparados com aqueles codopados com os demais íons TR^{3+} . Neste caso foi observado que os materiais contendo os íons disprósio e túlio apresentam uma intensidade de emissão com uma ordem de grandeza maior, mesmo após 100 minutos de decaimento luminescente, sugerindo que estes codopantes atuam mais eficientemente no armazenamento de energia para a luminescência persistente à temperatura ambiente.

A Figura 5.15 mostra que a curva de decaimento de luminescência persistente do material codopado com Tm^{3+} apresenta inicialmente uma queda mais acentuada na intensidade de emissão comparado àquela do material codopado com Dy^{3+} . Porém, após 12 minutos de decaimento sua luminescência passa a ser mais intensa. Estes resultados sugerem que o material codopado com o íon Tm^{3+} possui uma maior concentração de *traps* mais profundos, corroborando com os dados de termoluminescência (Figura 5.13).

Já as curvas de decaimento da luminescência persistente para os materiais codopados com os demais íons TR^{3+} apresentaram um declínio abrupto da intensidade de emissão. Estes dados sugerem uma menor concentração de defeitos capazes de armazenar energia eficientemente

após excitação no íon Eu^{2+} , também observado pela baixa intensidade de emissão termoluminescente ilustrada na [Figura 5.13](#).

Figura 5.15. Curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ a) TR^{3+} : Y, La – Lu, preparados pelo método CCM, com 5 minutos de excitação em 396 nm e monitorados em 470 nm durante 100 minutos após cessada a fonte de irradiação.

Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de duração da emissão da luminescência persistente em função da metodologia foram estudadas também as curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos

MASS, CPC e CCM. As curvas de decaimento da luminescência persistente dos compostos preparados também foram comparadas com o mesmo material disponível comercialmente (Yada Luminescent Co. Ltd., YD-#7506), registrada sob mesmas condições (Figura 5.16a).

É observado na Figura 5.16a que as curvas de decaimento da luminescência persistente exibem uma grande diferença entre as intensidades de emissão de cada um dos materiais em função do método de preparação. Por outro lado, foi evidenciado que o método de síntese não influenciou diretamente o perfil das intensidades de emissão de fotoluminescência do material, como ilustrado na Figura 5.5.

O material preparado pelo método CPC exibiu um tempo de luminescência persistente superior do que aquele preparado pelo método CCM. Como na análise de XANES (Figura 4.14) não foram obtidas diferenças significativas entre as áreas relativas dos picos de absorção da borda L_{III} dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} , pode-se sugerir que a maior influência no perfil de decaimento deve-se à distribuição de defeitos no material. Além do mais, o material $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ preparado pelo método CCM apresenta um decaimento inicial mais acentuado da curva da luminescência persistente do que o material preparado pelo método CPC (Figura 5.16a). Este dado corrobora com os dados das curvas de emissão termoluminescente (Figura 5.14), que evidencia uma maior concentração de defeitos na região de 100 °C, e também pequena contribuição de defeitos mais profundos quando utilizado o método CPC.

Já para o caso do material preparado pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas é observado que após 125 minutos cessada a irradiação, este apresenta uma intensidade de emissão da luminescência persistente em torno de 1000 vezes maior quando comparado ao material preparado pelo método cerâmico. O material preparado por MASS, além de apresentar uma maior quantidade de armadilhas, também possui a maior concentração de íons ativadores Eu^{2+} evidenciado pelos resultados de absorção de raios X (XANES) (Figura 4.14).

Figura 5.16. a) Curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM e Comercial, com 5 minutos de excitação em 396 nm e monitorados em 470 nm durante 125 minutos após cessada a fonte de irradiação e b) fotos tiradas dos mesmos compostos após 5 minutos de excitação com uma lâmpada 6W de 365 nm.

Levando em conta que o armadilhamento depende dos elétrons oriundos dos íons ativadores, consequentemente os materiais preparados pelos métodos CPC e CCM indicam que o preenchimento dos *traps* é limitado devido a uma menor concentração dos íons Eu^{2+} . A

redução mais eficiente dos íons Eu^{3+} promovida pelo método de síntese do estado sólido assistido por micro-ondas permite uma maior concentração de *traps* “efetivos” no material.

Também, o material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método MASS apresentou uma intensidade de luminescência após 125 minutos de decaimento compatível com a intensidade de luminescência persistente do material comercial. Estes resultados ressaltam a eficiência do método MASS, mostrando o desenvolvimento de mais um método de síntese competitivo para o mercado. Deve-se levar em conta que o método MASS apresenta as seguintes vantagens: *i*) curto tempo de processamento, *ii*) aquecimento dielétrico seletivo, *iii*) baixo consumo de energia e *iv*) uso de equipamentos de baixo custo (forno micro-ondas doméstico).

Com o intuito de acompanhar o efeito visual qualitativo da duração de emissão da luminescência persistente, foram tiradas fotografias dos materiais após cessados 5 minutos de excitação sob radiação de λ_{ex} : 365 nm, ilustradas na [Figura 5.16b](#).

Com o objetivo de se avaliar a mudança do perfil de emissão durante o decaimento da luminescência persistente, foram registrados espectros de emissão do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM, após 2, 3, 4 e 5 minutos após cessada sua irradiação utilizando λ_{ex} : 396 nm ([Figura 5.17](#)). Os espectros mostram uma banda de emissão centralizada em 470 nm atribuída às transições $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} , sem deslocamentos, independentemente do tempo de decaimento para todos os materiais.

Figura 5.17. Espectros de luminescência persistente do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) MASS, b) CPC e c) CCM registrados após 5 minutos de excitação em 396 nm e, c) fotos dos materiais registrados sob mesmas condições.

O material preparado pelo método MASS apresentou uma intensidade superior aos demais métodos, evidenciando também o maior tempo de emissão da luminescência persistente para este composto. Uma vez que não foi observado um deslocamento da banda de emissão dos materiais, pode-se afirmar que tanto a emissão no processo de luminescência, quanto no fenômeno da luminescência persistente são oriundos do mesmo centro emissor, neste caso, da transição $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} . Vale ressaltar que a emissão da luminescência persistente, portanto, mantém as coordenadas obtidas no diagrama de cromaticidade CIE (Figura 5.6) Estes dados mostram que a variação da duração do tempo de emissão da

luminescência persistente é dependente da quantidade de íon dopante európio divalente, do codopante (ex: disprosio trivalente), e dos diferentes métodos de síntese (MASS, CPC e CCM).

5.5. Mecanismo da luminescência persistente para $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$

O mecanismo da luminescência persistente para os materiais a base de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ depende de uma sobreposição parcial entre os estados excitados do íon ativador Eu^{2+} e a banda de condução, além da posição dos níveis de energia das armadilhas de elétrons relativa à banda de condução da matriz. Portanto, a determinação dos níveis de energia é de crucial importância para a otimização das propriedades fotônicas, permitindo assim o *design* de materiais com luminescência persistente.

Para a construção do mecanismo da luminescência persistente é fundamental a determinação dos seguintes fatores: *i*) diferença de energia entre a banda de condução e banda de valência da matriz (*band gap* – E_g); *ii*) posição dos estados fundamentais e excitados do íon ativador (Eu^{2+}) e, dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ codopantes, relativos à BV da matriz; *iii*) localização dos níveis de energia das armadilhas de elétrons relativos à BC da matriz.

O primeiro requisito para construção do mecanismo da luminescência persistente é a determinação da diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) da matriz. A determinação do *band gap* dos materiais foi realizada por espectroscopia de excitação na região do UV-Vácuo, monitorados na transição $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} . O valor de *band gap* obtido para o material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método CCM foi 7,0 eV (Figura 5.9), o que se encontra de acordo com o valor reportado na literatura [11,17,28,58]. Desta forma, é possível iniciar a construção do diagrama de energia, tomando-se o topo da banda de valência como valor de referência com energia igual a 0 eV (Figura 5.18).

Figura 5.18. Diagrama parcial de energias ilustrando o *band gap* da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Uma vez obtido o valor do *band gap* da matriz é possível realizar o posicionamento dos níveis fundamentais $4f^N$ e $4f^{N-1}5d^1$ dos íons TR^{2+} relativos à BV do material. Uma forma de localizar o nível fundamental $4f^N$ de um íon TR^{2+} é medindo-se o valor de energia da banda de transferência de carga ligante-metal (*Ligand Metal Charge Transfer* – LMCT) do íon terra rara trivalente correspondente. A transição LMCT corresponde à transferência de um elétron do topo da BV da matriz, usualmente composta por íons mais eletronegativos, como os orbitais 2p dos ânions O^{2-} , para o estado fundamental do íon TR^{2+} , como ilustrado na [Figura 5.12a](#).

Já está bem estabelecido que o estado inicial da transição LMCT corresponde ao topo da BV da matriz. No entanto, o estado final da transição LMCT pode gerar confusão quanto ao íon TR^{3+} utilizado. No caso dos íons Eu^{3+} e Yb^{3+} , os estados fundamentais de suas espécies divalentes correspondentes apresentam uma grande diferença de energia para seus estados excitados mais próximos ($^2S+1L_J$). Nestes casos, os estados finais da transição LMCT podem ser atribuídos aos estados fundamentais $^8S_{7/2}$ e 1S_0 dos íons Eu^{2+} e Yb^{2+} , respectivamente. Para os

demaís íons lantanídeos, o estado final da transição de transferência de carga pode ser interpretado como um de seus níveis excitados mais próximos, devido à pequena diferença de energia entre os níveis $4f^N$.

A fim de se obter informações sobre a posição do nível de energia do estado fundamental do íon Eu^{2+} pode-se utilizar os valores encontrados previamente (Figura 5.12b) através do espectro de excitação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$. A região de menor energia da transição LMCT no espectro de excitação do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ define o posicionamento do estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} no *band gap* da matriz, resultando em aproximadamente 3,7 eV acima da BV. No entanto, levando em conta que o espectro foi registrado à temperatura ambiente, atribuir o valor de energia da banda de absorção correspondente à transição LMCT na zero-fônon pode ainda ser subestimada devido a contribuições vibrônicas. Assim, um valor mais consistente pode ser obtido do ponto máximo da curva derivada do espectro de excitação da transição LMCT, resultando em 4 eV acima da banda de valência [20].

Sabendo que os orbitais 4f dos íons terras raras são blindados do ambiente químico pelas subcamadas 5s e 5p, a magnitude dos níveis de energia sob efeito do campo ligante será similar em toda série, mantendo o estado de oxidação. Desta forma, conhecendo o posicionamento do estado fundamental do íon Eu^{2+} é possível estimar com precisão o valor em energia dos estados fundamentais dos demais íons lantanídeos divalentes, relativos ao topo da banda de valência (ver Tabela 1.2) [20,21,47,177]. A Tabela 5.4 apresenta os valores de energia dos estados fundamentais $4f^N$ dos íons Ln^{2+} relativos à BV da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, calculados à partir do valor experimental obtido para o íon Eu^{2+} .

Tabela 5.4. Diferença de energia entre os estados fundamentais 4f (ΔE_{4f-BV}^{2+}) e 5d (ΔE_{5d-BV}^{2+}) dos íons Ln^{2+} relativas à BV da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, calculadas a partir do o posicionamento experimental do estado $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} [20].

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Estado fund. TR^{2+}	$^2\text{F}_{5/2}$	$^3\text{H}_4$	$^4\text{I}_{9/2}$	$^5\text{I}_4$	$^6\text{H}_{5/2}$	$^7\text{F}_0$	$^8\text{S}_{7/2}$	$^7\text{F}_6$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^5\text{I}_8$	$^4\text{I}_{15/2}$	$^3\text{H}_6$	$^2\text{F}_{7/2}$	$^1\text{S}_0$
ΔE_{4f-BV}^{2+} (eV)	9,73	8,17	6,87	6,47	6,39	5,29	4,00	8,90	7,47	6,48	6,71	6,80	5,68	4,37
ΔE_{5d-BV}^{2+} (eV)	6,69	6,64	6,63	6,62	6,63	6,63	6,64	6,64	6,76	6,87	6,95	7,04	7,12	7,21

Diferente dos orbitais 4f, o nível dos orbitais 5d dos íons Ln^{2+} variam muito dependendo do ambiente químico em que se encontram. No entanto, são pouco afetados por diferenças na estrutura eletrônica intrínseca de cada lantanídeo, o que resulta em valores de níveis de energia muito próximos entre si, como ilustrado na [Tabela 5.4](#). Portanto, conhecendo o posicionamento do nível 5d de menor energia de um íon Ln^{2+} , também é possível estimar com precisão os níveis 5d dos demais íons divalentes de toda série.

Com o intuito de encontrar a posição da transição f-d em função do posicionamento do estado fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} foram utilizados os dados espectro de emissão das [Figura 5.3](#) e [Figura 5.5](#). Portanto, a banda de emissão centrada em 470 nm ($\sim 2,64$ eV) correspondente à transição $4f^6 5d^1(^2\text{D}) \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ do íon Eu^{2+} é utilizada para determinar a posição do nível 5d do íon Eu^{2+} . Desta forma, a energia de 2,64 eV é somada com o valor do nível fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ (4,00 eV), resultando em 6,64 eV acima da BV da matriz. Deste modo, é possível estimar também o nível 5d dos demais íons TR^{2+} ([Figura 5.19](#)) reportados na [Tabela 5.4](#) [20].

Figura 5.19. Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento dos estados fundamentais $4f^N$ e $4f^{N-1}5d^1$ dos íons Ln^{2+} codopados na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ a partir da transição LMCT entre a banda de valência e o íon Eu^{3+} .

Vale ressaltar que, vários autores atribuem a largura da banda de valência da matriz considerando a diferença de energia entre o início e o final da banda LMCT baseado no espectro de excitação do íon Eu^{3+} . No entanto, esta diferença de energia está correlacionada com a relaxação na rede cristalina devido à mudança do estado de oxidação do íon Eu^{3+} para Eu^{2+} , resultando em um raio iônico maior, em torno de 18 pm [20].

Para encontrar a posição dos estados fundamentais dos íons TR^{3+} não é uma tarefa fácil, uma vez que informações a respeito das transições LMCT envolvendo íons TR^{IV} são escassas. Uma alternativa é a medida da fotocondutividade de compostos contendo íons Ce^{3+} ou Tb^{3+} , que indicam a energia de fotoionização destes íons na matriz. No entanto, o armadilhamento

eficiente de elétron/buraco inerente destes materiais também impossibilita a obtenção de dados confiáveis.

Dorenbos reportou através de um estudo espectroscópico sistemático para diferentes matrizes, considerou que o deslocamento do baricentro da transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{5/2}$) do íon Ce^{3+} era afetado de forma semelhante à diferença de energia entre os estados fundamentais dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} . Este fenômeno decorre do fato de que os deslocamentos dependem exclusivamente da natureza da matriz hospedeira [177]. Desta forma, propôs uma correlação envolvendo o efeito nefelauxético das transições interconfiguracionais do íon Ce^{3+} e a diferença dos estados fundamentais dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} na matriz hospedeira e do íon livre no vácuo, ilustrada pelas equação 5.2 [177].

$$\Delta U^0 - \Delta U = 12,61 - 2,834 e^{-\left(\frac{\Delta E_{fd}^0 - \Delta E_{fd}}{2,2}\right)} \quad (5.2)$$

Onde, ΔU e ΔU^0 é a diferença de energia entre os estados fundamentais 7F_0 e $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{3+} e Eu^{2+} na matriz hospedeira e do íon livre no vácuo (ΔU^0 : 18,05 eV), respectivamente. ΔE_{fd} e ΔE_{fd}^0 representam o deslocamento entre os níveis $4f^1$ e $5d^1$ do íon Ce^{3+} na matriz hospedeira de interesse e do íon livre no vácuo (ΔE_{fd}^0 : 6,35 eV), respectivamente. Rearranjando e substituindo os valores de referência ΔU^0 e ΔE_{fd}^0 na equação 5.2, é obtido a equação 5.3.

$$\Delta U = 5,44 + 2,834 e^{-\left(\frac{6,35 - \Delta E_{fd}}{2,2}\right)} \quad (5.3)$$

O valor de ΔE_{fd} foi obtido através do espectro de emissão do material $Sr_2MgSi_2O_7:Ce^{3+}$ sob excitação em λ_{ex} : 325 nm, onde foi determinado o baricentro da transição $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{5/2}$) igual a 383 nm (~3,24 eV) (Figura A14). Substituindo o valor de ΔE_{fd} na equação 5.3, foi

obtido uma diferença entre os estados fundamentais 7F_0 (Eu^{3+}) e ${}^8S_{7/2}$ (Eu^{2+}) igual a ΔU : 6,13 eV. Desta forma, o nível do estado fundamental do íon Eu^{3+} se encontra -2,13 eV em relação à banda de valência da matriz.

Uma vez estabelecida a posição em energia do estado fundamental do íon Eu^{3+} relativa à BV da matriz, é possível estimar com precisão o estado fundamental dos demais íons Ln^{3+} (Figura 5.20), onde seus valores encontram-se na Tabela 5.5.

Figura 5.20. Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento dos estados fundamentais $4f^N$ e $4f^{N-1}5d^1$ dos íons Ln^{2+} e Ln^{3+} codopados na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ calculados a partir da transição $4f5d^1 \rightarrow 4f^1({}^2F_{5/2})$ do íon Ce^{3+} .

Tabela 5.5. Diferença de energia entre os estados fundamentais 4f (ΔE_{4f-BV}^{3+}) e 5d (ΔE_{5d-BV}^{3+}) dos íons Ln^{3+} relativa à BV da matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, calculadas a partir do o posicionamento do estado $^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} baseado no deslocamento experimental da transição $4f5d^1 \rightarrow 4f^1(^2\text{F}_{5/2})$ do íon Ce^{3+} [20].

TR	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Estado fund. TR^{3+}	$^2\text{F}_{5/2}$	$^3\text{H}_4$	$^4\text{I}_{9/2}$	$^5\text{I}_4$	$^6\text{H}_{5/2}$	$^7\text{F}_0$	$^8\text{S}_{7/2}$	$^7\text{F}_6$	$^6\text{H}_{15/2}$	$^5\text{I}_8$	$^4\text{I}_{15/2}$	$^3\text{H}_6$	$^2\text{F}_{7/2}$	$^1\text{S}_0$
ΔE_{4f-BV}^{3+} (eV)	3,11	1,27	-0,23	-0,66	-0,86	-2,13	-3,46	1,45	0,02	-1,07	-1,01	-0,84	-1,89	-3,14
ΔE_{5d-BV}^{3+} (eV)	6,35	6,30	6,29	6,28	6,29	6,29	6,30	6,30	6,42	6,53	6,61	6,70	6,78	6,87

Considerando que os níveis de energia 4f dos íons $\text{Ln}^{2+/3+}$ são pouco afetados pelo ambiente químico, é possível construir um diagrama de energia envolvendo as transições intraconfiguracionais para toda a série (Figura 5.21) [53].

O posicionamento dos níveis de energia dos defeitos que atuam no armadilhamento de elétrons no mecanismo da luminescência persistente pode ser feito por meio da análise de termoluminescência dos materiais (Figura 5.13). Muito tem-se discutido a respeito de metodologias utilizadas para se determinar a posição dos níveis de energia dos defeitos tomando referência a base da banda de condução da matriz, porém ainda não há um consenso [14,170,171,178].

Neste caso, os valores obtidos na literatura para os níveis de energia de armadilhas de elétrons para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) encontram-se na faixa de 0,6 a 1,6 eV. Os *traps* mais profundos são incapazes de liberar o elétron armadilhado à temperatura ambiente, portanto não são considerados para o mecanismo da luminescência persistente [18,179,180]. Também, cálculos utilizando a teoria DFT através da introdução de vacâncias de oxigênio na matriz de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ revelam a formação de níveis de energias entre 0,2 e 1,9 eV abaixo da banda de condução [18,146–148].

Figura 5.21. Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento dos estados fundamentais e excitados $4f^N$ e $4f^{N-1}5d^1$ dos íons Ln^{2+} e Ln^{3+} codopados na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (adaptado de [53]).

Normalmente, o pico de maior intensidade da curva de termoluminescência em $\sim 90^\circ \text{C}$ é atribuído à níveis de armadilhas localizados 0,7 eV abaixo da banda de condução da matriz, sendo considerado ideal para luminescência persistente à temperatura ambiente [14,18]. A partir dos dados espectroscópicos obtidos neste trabalho, é possível propor o mecanismo da luminescência persistente para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Y, La – Lu) ilustrado na Figura 5.22, de acordo com as seguintes etapas:

- 1) Ao incidir uma radiação eletromagnética de comprimento de onda inferior a 450 nm, um elétron pode ser promovido do estado fundamental $4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} para seus estados excitados $4f^65d^1(^2D)$, que são parcialmente sobrepostos com a banda de condução da matriz.
- 2) O elétron é então transferido para BC da matriz, formando um par $\text{Eu}^{2+} + h^+$ (um íon Eu^{3+} virtual) e, armadilhado em níveis de energia de armadilhas logo abaixo da BC da matriz. O elétron pode ser armadilhado tanto em defeitos de carga parcial positiva, como $V_O^{\bullet\bullet}$ (formando um par $V_O^{\bullet\bullet} + e^-$) como em íons codopantes TR^{3+} , formando um par $\text{TR}^{3+} + e^-$ (um íon TR^{2+} virtual).
- 3) O elétron pode então migrar entre os níveis dos defeitos e, absorvendo energia térmica, o elétron armadilhado é liberado novamente para BC da matriz, seguido de sua recombinação com os estados excitados do íon Eu^{2+} .
- 4) O elétron pode decair não radiativamente até o estado emissor do íon Eu^{2+} e então, decair radiativamente para seu estado fundamental através da transição $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$, com consequente emissão de luz de comprimento de onda λ_{max} : 470 nm, produzindo o fenômeno da luminescência persistente.

Figura 5.22. Mecanismo da luminescência persistente para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : La – Lu).

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

6.1 Conclusões

6.2 Perspectivas

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusões

Os materiais luminescentes contendo a matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ dopada com o íon ativador Eu^{2+} e codopada com os íons TR^{3+} (TR^{3+} : Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) foram preparados com sucesso pelo método cerâmico (CCM). Além do mais, foi selecionado o material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelos métodos da coprecipitação seguida de calcinação (CPC) e pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS) para estudar as propriedades fotônicas.

Foi observado que a luminescência persistente possui uma grande dependência do íon codopante por efeitos de alterações nos níveis de energia das armadilhas de elétrons. Os melhores resultados quanto ao tempo de emissão da luminescência persistente foram obtidos ao utilizar-se os íons Dy^{3+} e Tm^{3+} , evidenciando que estes codopantes atuam mais eficientemente como armadilhas de elétrons nestes materiais.

Através do uso de uma rota química em meio aquoso foi possível preparar um precursor de forma a reduzir uma etapa de aquecimento em alta temperatura, permitindo a redução de gastos energéticos com a síntese CPC, quando comparado à metodologia cerâmica convencional (CCM). Também, a otimização das propriedades da luminescência persistente foi possível devido a um aumento na concentração de defeitos, além de um pequeno aumento na concentração espécies Eu^{2+} .

O método MASS apresenta enormes vantagens para produção destes materiais, como redução do tempo de síntese (~25 minutos), uso de equipamentos domésticos com pequenas adaptações e aquecimento seletivo na amostra. Além das vantagens citadas, foi possível preparar um material com grau de impurezas similar e propriedades fotônicas muito superiores, com uma emissão de luz 50 vezes mais intensa após 125 minutos de decaimento da

luminescência persistente quando comparado ao material preparado pelo método convencional CCM. Esta característica decorre de propriedades do aquecimento dielétrico proporcionado pelo método MASS, produzindo assim um material com maiores concentrações do íon ativador Eu^{2+} e de defeitos.

De forma geral, o mecanismo da luminescência persistente para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ foi construído considerando: *i*) a energia do *band gap* E_g : $\sim 7,0$ eV (UV-Vácuo); *ii*) a posição do estado fundamental $4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ do íon Eu^{2+} determinada por meio da banda LMCT do íon Eu^{3+} (excitação UV) em 4,0 eV acima da banda de valência da matriz *iii*) o posicionamento do estado excitado $4f^65d^1(^2\text{D})$ do íon Eu^{2+} determinado a partir do espectro de emissão (Vis) em 6,64 eV acima do topo da BV da matriz; e *iv*) os níveis dos defeitos das curvas de termoluminescência concordante com os dados da literatura (0,6 e 1,6 eV). Baseados nestes dados, foi possível também construir os mecanismos da luminescência persistente para todos os materiais preparados pelos métodos MASS, CPC e CCM.

Os materiais se mostraram como emissores na região do azul, evidenciado pelos espectros de emissão, com potencial aplicação como marcadores ópticos e em iluminação de segurança, devido à possibilidade de excitação com luz ambiente (lâmpadas fluorescentes e LEDs) e solar. Por fim, o método MASS se mostrou o mais eficiente dentre as metodologias de síntese utilizadas para o preparo do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, produzindo um composto com propriedades fotônicas de maior qualidade e com economia de energia e tempo.

6.2. Perspectivas

Como perspectivas do trabalho desenvolvido podemos citar:

- Otimização dos parâmetros de síntese e das concentrações de dopantes e codopantes para os materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ preparados pelo método do estado sólido assistido por micro-ondas (MASS).
- Investigar a influência do tamanho de partícula em função dos defeitos no mecanismo da luminescência persistente.
- Realizar estudos de DFT (*Density Functional Theory*) a fim de confrontar os resultados experimentais com teóricos.
- Desenvolver potenciais aplicações para os materiais preparados.

Capítulo 7

Referências

7. REFERÊNCIAS

- [1] LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. Elsevier, 2015.
- [2] SOUSA FILHO, P.C. DE; SERRA, O.A. “Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas.”, *Química Nova*. v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.
- [3] MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. “Terras raras: Aplicações industriais e biológicas.”, *Química Nova*. v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- [4] VONCKEN, J.H.L. *The Rare Earth Elements*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [5] SUTA, M.; WICKLEDER, C. “Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu^{2+} .”, *Journal of Luminescence*. v. 210, p. 210–238, 2019.
- [6] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [7] BÜNZLI, J.C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*. Amsterdam: , 1989.
- [8] WU, S.; PAN, Z.; CHEN, R.; LIU, X. *Long Afterglow Phosphorescent Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [9] FELINTO BRITO, H.; MANOEL LOUREIRO MALTA, O.; CLAUDIA FRANÇA CUNHA FELINTO, M.; EPAMINONDAS DE SOUSA TEOTONIO, E. “Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates.”, In: *PATAI’S Chemistry of Functional Groups*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd (2010).
- [10] MARTINS, T.S.; HEWER, T.L.R.; FREIRE, R.S. “Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais.”, *Química Nova*. v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007.
- [11] BONTURIM, E.; MERIZIO, L.G.; DOS REIS, R.; BRITO, H.F.; RODRIGUES, L.C.V.; FELINTO, M.C.F.C. “Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 732, p. 705–715, 2018.
- [12] HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; NIITYKOSKI, J.; ET AL. “UV–VUV spectroscopy of rare earth doped persistent luminescence materials.”, *Optical Materials*. v. 31, n. 12, p. 1751–1754, 2009.
- [13] JAIN, A.; KUMAR, A.; DHOBLE, S.J.; PESHWE, D.R. “Persistent luminescence: An insight.”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 65, p. 135–153, 2016.
- [14] VAN DEN EECKHOUT, K.; SMET, P.F.; POELMAN, D. “Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review.”, *Materials*. v. 3, n. 4, p. 2536–2566, 2010.

- [15] VAN DEN EECKHOUT, K.; POELMAN, D.; SMET, P. “Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review.”, *Materials*. v. 6, n. 7, p. 2789–2818, 2013.
- [16] MATSUZAWA, T. “A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.”, *Journal of The Electrochemical Society*. v. 143, n. 8, p. 2670, 1996.
- [17] LASTUSAARI, M.; JUNGNER, H.; KOTLOV, A.; ET AL. “Understanding Persistent Luminescence: Rare-Earth- and Eu²⁺-doped Sr₂MgSi₂O₇.”, *Zeitschrift für Naturforschung B*. v. 69, n. 2, p. 171–182, 2014.
- [18] BRITO, H.F.; HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; ET AL. “Optical energy storage properties of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials.”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v. 105, n. 2, p. 657–662, 2011.
- [19] HE, L.; JIA, B.; CHE, L.; LI, W.; SUN, W. “Preparation and optical properties of afterglow Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ electrospun nanofibers.”, *Journal of Luminescence*. v. 172, p. 317–322, 2016.
- [20] DORENBOS, P. “Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies.”, *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 15, n. 49, p. 8417–8434, 2003.
- [21] DORENBOS, P. “Electronic structure engineering of lanthanide activated materials.”, *Journal of Materials Chemistry*. v. 22, n. 42, p. 22344, 2012.
- [22] DORENBOS, P. “Mechanism of Persistent Luminescence in Eu²⁺ and Dy³⁺ Codoped Aluminate and Silicate Compounds.”, *Journal of The Electrochemical Society*. v. 152, n. 7, p. H107, 2005.
- [23] BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L.C. V. “Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work.”, *Optical Materials Express*. v. 2, n. 4, p. 371, 2012.
- [24] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; ET AL. “Discovery of the Persistent Luminescence Mechanism of CdSiO₃:Tb³⁺.”, *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 116, n. 20, p. 11232–11240, 2012.
- [25] LIU, B.; SHI, C.; YIN, M.; DONG, L.; XIAO, Z. “The trap states in the Sr₂MgSi₂O₇ and (Sr,Ca)MgSi₂O₇ long afterglow phosphor activated by Eu²⁺ and Dy³⁺.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 387, n. 1–2, p. 65–69, 2005.
- [26] CARLSON, S.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; ET AL. “X-ray absorption study of rare earth ions in Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials.”, *Optical Materials*. v. 31, n. 12, p. 1877–1879, 2009.
- [27] LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, J. “Preparation of a new long afterglow blue-emitting Sr₂MgSi₂O₇-based photoluminescent phosphor.”, *Journal of Materials Science Letters*. v. 20, n. 16, p. 1505–1506, 2001.
- [28] AITASALO, T.; HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; ET AL. “Synchrotron radiation investigations of the Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials.”, *Journal of Rare Earths*. v. 27, n. 4, p. 529–538, 2009.

- [29] SONG, F.; DONGHUA, C.; YUAN, Y. “Synthesis of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu, Dy}$ and $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu, Dy, Nd}$ by a modified solid-state reaction and their luminescent properties.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 458, n. 1–2, p. 564–568, 2008.
- [30] PAN, W.; NING, G.; ZHANG, X.; WANG, J.; LIN, Y.; YE, J. “Enhanced luminescent properties of long-persistent $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor prepared by the co-precipitation method.”, *Journal of Luminescence*. v. 128, n. 12, p. 1975–1979, 2008.
- [31] TAN, X. “Fabrication and properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ nanostructures by an AAO template assisted co-deposition method.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 477, n. 1–2, p. 648–651, 2009.
- [32] LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. “Long persistent phosphors—from fundamentals to applications.”, *Chemical Society Reviews*. v. 45, n. 8, p. 2090–2136, 2016.
- [33] PEDROSO, C.C.S.; CARVALHO, J.M.; RODRIGUES, L.C. V.; HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F. “Rapid and Energy Saving Microwave-Assisted Solid-State Synthesis of Pr^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} Doped Lu_2O_3 Persistent Luminescence Materials.”, *ACS Applied Materials & Interfaces*. v. 8, n. 30, p. 19593–19604, 2016.
- [34] MIRANDA DE CARVALHO, J.; PEDROSO, C.C.S.; MACHADO, I.P.; ET AL. “Persistent luminescence warm-light LEDs based on Ti-doped RE_2O_3 materials prepared by rapid and energy-saving microwave-assisted synthesis.”, *Journal of Materials Chemistry C*. v. 6, n. 33, p. 8897–8905, 2018.
- [35] NIČ, M.; JIRÁT, J.; KOŠATA, B.; JENKINS, A.; MCNAUGHT, A., Eds. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [36] OLAWALE, D.O.; OKOLI, O.O.I.; FONTENOT, R.S.; HOLLERMAN, W.A. *Triboluminescence: Theory, synthesis, and application*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [37] YEN, W.M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. *Phosphor Handbook*. 2ed. Boca Raton: , 2006.
- [38] KRÖGER, F.A.; VINK, H.J. “Relations between the concentrations of imperfections in solids.”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 5, n. 3, p. 208–223, 1958.
- [39] KITAI, A.H. *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices*. 1ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.
- [40] SMART, L.E.; MOORE, E.A. *Solid state chemistry: an introduction*. 3ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- [41] WEST, A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*. 2ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [42] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials science and engineering: an introduction*. 7ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [43] VEGARD, L. “Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.”,

Zeitschrift für Physik. v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.

- [44] HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; NOVÁK, P. “Synchrotron radiation spectroscopy of rare earth doped persistent luminescence materials.”, *Radiation Physics and Chemistry.* v. 78, n. 10, p. S11–S16, 2009.
- [45] MURPHY, A.B. “Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting.”, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* v. 91, n. 14, p. 1326–1337, 2007.
- [46] PEDROSO, C.C.S. “Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}, \text{M}$ (TR, M: Pr, Hf^{IV} ; Eu, Ca^{2+} ou Tb, Ca^{2+}) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas”, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [47] DORENBOS, P. “Charge transfer bands in optical materials and related defect level location.”, *Optical Materials.* v. 69, p. 8–22, 2017.
- [48] COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry.* 1ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [49] SHANNON, R.D. “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.”, *Acta Crystallographica Section A.* v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- [50] RODRIGUES, L.C.V. “Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras”, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [51] MACHADO, I.P. “Luminescência persistente no visível e infravermelho em oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido assistida por micro-ondas”, Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [52] BARBOSA, H.P. “Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstatos dopadas com íons terras raras”, Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [53] HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.-J. “Analysis of the 4f_n energy-level structure of the RE³⁺ ions in REOCl.”, *Journal of Luminescence.* v. 69, n. 5–6, p. 311–317, 1996.
- [54] DE SÁ, G.; MALTA, O.; DE MELLO DONEGÁ, C.; ET AL. “Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.”, *Coordination Chemistry Reviews.* v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
- [55] BINNEMANS, K. “Interpretation of europium(III) spectra.”, *Coordination Chemistry Reviews.* v. 295, p. 1–45, 2015.
- [56] DORENBOS, P.; BOS, A.J.J.; POOLTON, N.R.J. “Electron transfer processes in double lanthanide activated YPO_4 .”, *Optical Materials.* v. 33, n. 7, p. 1019–1023, 2011.

- [57] DORENBOS, P. "Electron binding energies and how it relates to activator luminescence and bonding in compounds.", *Journal of Luminescence*. v. 169, p. 381–386, 2016.
- [58] HOLSA, J.P.; NIITTYKOSKI, J.; KIRM, M.; ET AL. "Synchrotron Radiation Study of the $M_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ Persistent Luminescence Materials.", In: *ECS Transactions*. p. 1–10. ECS (2008).
- [59] HÖLSÄ, J. "Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence.", *The Electrochemical Society Interface*. v. 4, p. 42–45, 2009.
- [60] SMET, P.F.; POELMAN, D.; HEHLEN, M.P. "Focus issue introduction: persistent phosphors.", *Optical Materials Express*. v. 2, n. 4, p. 452, 2012.
- [61] SMET, P.F.; VAN DEN EECKHOUT, K.; DE CLERCQ, O.Q.; POELMAN, D. "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Persistent Phosphors.", In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. pp. 1–108. Ghent: Elsevier B.V. (2015).
- [62] LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ET AL. "The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material.", *European Journal of Mineralogy*. v. 24, n. 5, p. 885–890, 2012.
- [63] HARVEY, E.N. *A history of luminescence from the earliest times until 1900*. Philadelphia: American Philosophical Society, 1957.
- [64] QIU, J.; GAETA, A.L.; HIRAO, K. "Long-lasting phosphorescence in oxygen-deficient Ge-doped silica glasses at room temperature.", *Chemical Physics Letters*. v. 333, n. 3–4, p. 236–241, 2001.
- [65] FU, J. "Orange- and Violet-Emitting Long-Lasting Phosphors.", *Journal of the american ceramic society*. v. 85, n. 1, p. 255–257, 2002.
- [66] KATSUMATA, T.; SASAJIMA, K.; NABAE, T.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. "Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors.", *Journal of the American Ceramic Society*. v. 81, n. 2, p. 413–416, 1998.
- [67] CLABAU, F.; GARCIA, A.; BONVILLE, P.; ET AL. "Fluorescence and phosphorescence properties of the low temperature forms of the $MA_2Si_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) compounds.", *Journal of Solid State Chemistry*. v. 181, n. 6, p. 1456–1461, 2008.
- [68] WANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, P.; HONG, Z.; FAN, X.; QIAN, G. "Preparation of Eu^{2+} and Dy^{3+} co-activated $CaAl_2Si_2O_8$ -based phosphor and its optical properties.", *Materials Letters*. v. 58, n. 26, p. 3308–3311, 2004.
- [69] JIA, D.; ZHU, J.; WU, B. "Trapping Centers in $CaS:Bi^{3+}$ and $CaS:Eu^{2+},Tm^{3+}$.", *Journal of The Electrochemical Society*. v. 147, n. 1, p. 386, 2000.
- [70] GARLICK, G.F.J.; MASON, D.E. "Electron Traps and Infrared Stimulation of Phosphors.", *Journal of The Electrochemical Society*. v. 96, n. 2, p. 90, 1949.
- [71] PAWAR, S.H.; NARLIKAR, A.V. "Mechanism of luminescence in $CaS:Bi$ phosphor.", *Materials Research Bulletin*. v. 11, n. 7, p. 821–826, 1976.

- [72] JIANG, L.; CHANG, C.; MAO, D.; ZHANG, B. "A new long persistent blue-emitting $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ prepared by sol–gel method.", *Materials Letters*. v. 58, n. 12–13, p. 1825–1829, 2004.
- [73] WANG, X.; HE, Z.Y.; JIA, D.; ET AL. "Crystal size dependence of the persistent phosphorescence in $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.", *Microelectronics Journal*. v. 36, n. 3–6, p. 546–548, 2005.
- [74] LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; NAN, C.W. "Luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ -based (R=Ca, Sr, Ba) phosphors.", *Journal of Alloys and Compounds*. v. 348, n. 1–2, p. 76–79, 2003.
- [75] SABBAGH ALVANI, A.A.; MOZTARZADEH, F.; SARABI, A.A. "Effects of dopant concentrations on phosphorescence properties of Eu/Dy-doped $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$.", *Journal of Luminescence*. v. 114, n. 2, p. 131–136, 2005.
- [76] KUANG, J.; LIU, Y.; ZHANG, J.; HUANG, L.; RONG, J.; YUAN, D. "Blue-emitting long-lasting phosphor, $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}\text{:Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$.", *Solid State Communications*. v. 136, n. 1, p. 6–10, 2005.
- [77] KUANG, J.Y.; LIU, Y.L.; ZHANG, J.X. "Effects of RE^{3+} as a co-dopant in blue-emitting long-lasting phosphors, $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}\text{:Eu}^{2+}$.", *Journal of Materials Science*. v. 41, n. 17, p. 5500–5503, 2006.
- [78] LIN, Y.; NAN, C.-W.; ZHOU, X.; ET AL. "Preparation and characterization of long afterglow $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based (M: Ca, Sr, Ba) photoluminescent phosphors.", *Materials Chemistry and Physics*. v. 82, n. 3, p. 860–863, 2003.
- [79] PENG, Z.; XU, Z.; LUO, C.; YU, J.; ZHANG, G. "Synthesis and luminescent properties of a novel bluish-white afterglow phosphor, $\text{b-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Hf}^{4+}$.", *Luminescence*. v. 23, n. 1, p. 14–16, 2008.
- [80] LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z. "Preparation of long-afterglow $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ -based luminescent material and its optical properties.", *Materials Letters*. v. 51, n. 1, p. 14–18, 2001.
- [81] LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; NAN, C.W. "Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu, Dy}$ phosphors.", *Applied Physics Letters*. v. 81, n. 6, p. 996–998, 2002.
- [82] NAKAZAWA, E.; MURAZAKI, Y.; SAITO, S. "Mechanism of the persistent phosphorescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ codoped with rare earth ions.", *Journal of Applied Physics*. v. 100, n. 11, p. 113113, 2006.
- [83] LEI, B.; LI, B.; WANG, X.; LI, W. "Green emitting long lasting phosphorescence (LLP) properties of $\text{Mg}_2\text{SnO}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphor.", *Journal of Luminescence*. v. 118, n. 2, p. 173–178, 2006.
- [84] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; ET AL. "Luminescence properties of Eu^{2+} doped dibarium magnesium disilicate, $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$.", *Ceramics - Silikaty*. v. 49, n. 1, p. 58–62, 2005.

- [85] AITASALO, T.; HRENIK, D.; HÖLSÄ, J.; ET AL. “Persistent luminescence of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$.”, *Journal of Luminescence*. v. 122–123, n. 1–2, p. 110–112, 2007.
- [86] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; KIRM, M.; ET AL. “Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials.”, *Radiation Measurements*. v. 42, n. 4–5, p. 644–647, 2007.
- [87] JIANG, L.; CHANG, C.; MAO, D. “Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} .”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 360, n. 1–2, p. 193–197, 2003.
- [88] KATSUMATA, T. “Effects of Composition on the Long Phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor Crystals.”, *Journal of The Electrochemical Society*. v. 144, n. 9, p. L243, 1997.
- [89] CHEN, S.; YANG, Y.; ZHOU, G.; ET AL. “Characterization of afterglow-related spectroscopic effects in vacuum sintered Tb^{3+} , Sr^{2+} co-doped Lu_2O_3 ceramics.”, *Optical Materials*. v. 35, n. 2, p. 240–243, 2012.
- [90] TROJAN-PIEGZA, J.; NIITTYKOSKI, J.; HÖLSÄ, J.; ZYCH, E. “Thermoluminescence and kinetics of persistent luminescence of vacuum-sintered Tb^{3+} -doped and Tb^{3+} , Ca^{2+} -codoped Lu_2O_3 materials.”, *Chemistry of Materials*. v. 20, n. 6, p. 2252–2261, 2008.
- [91] ZYCH, E.; TROJAN-PIEGZA, J.; HRENIK, D.; STREK, W. “Properties of Tb-doped vacuum-sintered Lu_2O_3 storage phosphor.”, *Journal of Applied Physics*. v. 94, n. 3, p. 1318–1324, 2003.
- [92] TROJAN-PIEGZA, J.; ZYCH, E.; HÖLSÄ, J.; NIITTYKOSKI, J. “Spectroscopic Properties of Persistent Luminescence Phosphors: $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}, \text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).””, *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 113, n. 47, p. 20493–20498, 2009.
- [93] CHE, G.; LI, X.; LIU, C.; WANG, H.; LIU, Y.; XU, Z. “Long-lasting phosphorescence properties of Mn^{2+} -doped $\text{Cd}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ orange light-emitting phosphor.”, *physica status solidi (a)*. v. 205, n. 1, p. 194–198, 2008.
- [94] KANG, C.-C.; LIU, R.-S.; CHANG, J.-C.; LEE, B.-J. “Synthesis and Luminescent Properties of a New Yellowish-Orange Afterglow Phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Ti,Mg}$.”, *Chemistry of Materials*. v. 15, n. 21, p. 3966–3968, 2003.
- [95] LIU, C.; CHE, G. “Observation of enhanced long-lasting phosphorescence in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Gd}$) phosphors.”, *physica status solidi (a)*. v. 203, n. 3, p. 558–564, 2006.
- [96] WANG, L.; ZHANG, L.; HUANG, Y.; JIA, D.; LU, J. “Effects of Gd^{3+} and Lu^{3+} co-doping on the long afterglow properties of yellowish-orange phosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}$.”, *Journal of Luminescence*. v. 129, n. 9, p. 1032–1035, 2009.
- [97] 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, n. 1–2, p. 89–93, 2005.
- [98] BOUTINAUD, P.; SARAKHA, L.; CAVALLI, E.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P.; MAHIOU, R.

- “About red afterglow in Pr^{3+} doped titanate perovskites.”, *Journal of Physics D: Applied Physics*. v. 42, n. 4, p. 045106, 2009.
- [99] JIA, W.; JIA, D.; RODRIGUEZ, T.; EVANS, D.R.; MELTZER, R.S.; YEN, W.M. “UV excitation and trapping centers in $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$.”, *Journal of Luminescence*. v. 119–120, p. 13–18, 2006.
- [100] PAN, Y.; SU, Q.; XU, H.; ET AL. “Synthesis and red luminescence of Pr^{3+} -doped CaTiO_3 nanophosphor from polymer precursor.”, *Journal of Solid State Chemistry*. v. 174, n. 1, p. 69–73, 2003.
- [101] ZHANG, X.; ZHANG, J.; NIE, Z.; WANG, M.; REN, X.; WANG, X. “Enhanced red phosphorescence in nanosized $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ phosphors.”, *Applied Physics Letters*. v. 90, n. 15, p. 151911, 2007.
- [102] ZHANG, X.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; CHEN, L.; LU, S.; WANG, X.-J. “Enhancement of red fluorescence and afterglow in $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ by addition of Lu_2O_3 .”, *Journal of Luminescence*. v. 122–123, n. 1–2, p. 958–960, 2007.
- [103] LIN, Y.; NAN, C.; CAI, N.; ZHOU, X.; WANG, H.; CHEN, D. “Anomalous afterglow from Y_2O_3 -based phosphor.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 361, n. 1–2, p. 92–95, 2003.
- [104] TENG, Y.; ZHOU, J.; MA, Z.; SMEDSKJAER, M.M.; QIU, J. “Persistent Near Infrared Phosphorescence from Rare Earth Ions Co-doped Strontium Aluminate Phosphors.”, *Journal of The Electrochemical Society*. v. 158, n. 2, p. K17, 2011.
- [105] SHARMA, S.K.; PITALE, S.S.; MANZAR MALIK, M.; DUBEY, R.N.; QURESHI, M.S. “Luminescence studies on the blue–green emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Ce}^{3+}$ phosphor synthesized through solution combustion route.”, *Journal of Luminescence*. v. 129, n. 2, p. 140–147, 2009.
- [106] LIN, L.; YIN, M.; SHI, C.; ZHANG, W. “Luminescence properties of a new red long-lasting phosphor: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 455, n. 1–2, p. 327–330, 2008.
- [107] 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, n. 1, p. 58–63, 2012.
- [108] ALLIX, M.; CHENU, S.; VÉRON, E.; ET AL. “Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa_2O_4 .”, *Chemistry of Materials*. v. 25, n. 9, p. 1600–1606, 2013.
- [109] 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 .”, *Scientific Reports*. v. 3, n. 1, p. 1554, 2013.
- [110] JIA, D.; LEWIS, L.A.; WANG, X. “ Cr^{3+} -Doped Lanthanum Gallogermanate Phosphors with Long Persistent IR Emission.”, *Electrochemical and Solid-State Letters*. v. 13, n. 4, p. J32, 2010.

- [111] 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, n. 19, p. 20215, 2010.
- [112] JOHNSON, R.P. “Luminescence of Sulphide and Silicate Phosphors.”, *Journal of the Optical Society of America*. v. 29, n. 9, p. 387, 1939.
- [113] 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.
- [114] 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.
- [115] ABBRUSCATO, V. “Optical and Electrical Properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.”, *Journal of The Electrochemical Society*. v. 118, n. 6, p. 930, 1971.
- [116] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. “Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} - Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$.”, *The Journal of Physical Chemistry B*. v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
- [117] VANDIVER, P.B.; SOFFER, O.; KLIMA, B.; SVOBODA, J. “The origins of ceramic technology at Dolni Věstonice, Czechoslovakia.”, *Science*. v. 246, n. 4933, p. 1002–1008, 1989.
- [118] CHEN, X.Y.; MA, C.; BAO, S.P.; ZHANG, H.Y. “Novel porous $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by co-precipitation synthesis and postannealing approach: A general route to alkaline-earth stannates.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 497, n. 1–2, p. 354–359, 2010.
- [119] LIU, Y.; LIU, S.X.; WANG, M.W.; LI, W.J.; ZHANG, T.; ZHANG, X. “Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} , Sm^{3+} doped $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3:\text{Si}^{4+}$, Mg^{2+} long-lasting phosphor.”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. v. 17, n. 3, p. 347–352, 2010.
- [120] KITCHEN, H.J.; VALLANCE, S.R.; KENNEDY, J.L.; ET AL. “Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing.”, *Chemical Reviews*. v. 114, n. 2, p. 1170–1206, 2014.
- [121] RAO, K.J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P.A. “Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves.”, *Chemistry of Materials*. v. 11, n. 4, p. 882–895, 1999.
- [122] SOUSA FILHO, P.C. DE; SERRA, O.A. “Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras.”, *Química Nova*. v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.
- [123] SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; SOUZA, E.R.; ET AL. “Low temperature synthesis and optical properties of the $\text{R}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors (R^{3+} : Y, Gd and Lu) using TMA

- complexes as precursors.”, *Optical Materials*. v. 40, p. 41–48, 2015.
- [124] STEFANI, R.; RODRIGUES, L.C.V.; CARVALHO, C.A.A.; ET AL. “Persistent luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} doped barium aluminate ($\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) materials.”, *Optical Materials*. v. 31, n. 12, p. 1815–1818, 2009.
- [125] WU, H.; HU, Y.; WANG, Y.; FU, C. “The luminescent properties of the substitution of Ho^{3+} for Dy^{3+} in the $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (M: Sr, Ca) long afterglow phosphors.”, *Materials Science and Engineering: B*. v. 172, n. 3, p. 276–282, 2010.
- [126] WU, H.; HU, Y.; WANG, Y.; MOU, Z. “Influence on the long afterglow properties by the environmental temperature.”, *Journal of Luminescence*. v. 130, n. 1, p. 127–130, 2010.
- [127] BARBOSA, H.P. “Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação”, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- [128] ZHENG, M.; CHEN, X.; LEI, B.; ET AL. “Synthesis and Luminescence Properties of Flower-Like $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Phosphor via Hydrothermal-Homogeneous Coprecipitation Route.”, *ECS Solid State Letters*. v. 2, n. 6, p. R19–R22, 2013.
- [129] MIRANDA DE CARVALHO, J.; PEDROSO, C.C.S.; MACHADO, I.P.; ET AL. “Persistent luminescence warm-light LEDs based on Ti-doped $\text{RE}_2\text{O}_3\text{S}$ materials prepared by rapid and energy-saving microwave-assisted synthesis.”, *Journal of Materials Chemistry C*. v. 6, n. 33, 2018.
- [130] CARVALHO, A.M.G.; ARAÚJO, D.H.C.; CANOVA, H.F.; ET AL. “X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS.”, *Journal of Synchrotron Radiation*. v. 23, n. 6, p. 1501–1506, 2016.
- [131] CARVALHO, A.M.G.; NUNES, R.S.; COELHO, A.A. “X-ray powder diffraction of high-absorption materials at the XRD1 beamline off the best conditions: Application to $(\text{Gd},\text{Nd})_5\text{Si}_4$ compounds.”, *Powder Diffraction*. v. 32, n. 1, p. 10–14, 2017.
- [132] FILIPE, V.; HAWE, A.; JISKOOT, W. “Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by NanoSight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates.”, *Pharmaceutical Research*. v. 27, n. 5, p. 796–810, 2010.
- [133] GALLEGO-URREA, J.A.; TUORINIEMI, J.; HASSELLÖV, M. “Applications of particle-tracking analysis to the determination of size distributions and concentrations of nanoparticles in environmental, biological and food samples.”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. v. 30, n. 3, p. 473–483, 2011.
- [134] MARCOS, M. V.; MONTES, P.J.R.; SOARES, F.M.D.S.; SANTOS, C. DOS; VALERIO, M.E.G. “Influence of co-dopant in the europium reduction in SrAl_2O_4 host.”, *Journal of Synchrotron Radiation*. v. 21, n. 1, p. 143–148, 2014.
- [135] MONTES, P.J.R.; TEIXEIRA, V.C.; BARBOSA, D.A.B.; PASCHOAL, C.W.A.; REZENDE, M.V. DOS S. “In situ investigation of Ba-substitution effect on the $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ conversion in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ phosphor.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 708, p. 79–83, 2017.

- [136] FÖLDVÁRI, M. “Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice.”, *Central European Geology*. v. 213, n. 4, p. 180, 2011.
- [137] WEI, X.; SHEN, Y.; ZUO, G.; HOU, L.; MENG, Y.; LI, F. “Preparation of porous $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ energy storage carriers via sol-hydrothermal synthesis.”, *Ceramics International*. v. 41, n. 10, p. 13872–13877, 2015.
- [138] AITASALO, T. “Disilicate Based Persistent Luminescence Materials”, Thesis (Doctoral) - Department of chemistry, University of Turku, Finland, 2006.
- [139] CHANG, Y.-L.; HSIANG, H.-I.; LAN, F.-T.; MEI, L.-T.; YEN, F.-S. “Synthesis of Sr_2SiO_4 nanometer particles from the core–shell precursor of $\text{SrCO}_3/\text{SiO}_2$.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 500, n. 1, p. 108–112, 2010.
- [140] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [141] PERKINS, W.D. “Fourier transform-infrared spectroscopy: Part 1. Instrumentation.”, *Journal of Chemical Education*. v. 63, n. 1, p. A5, 1986.
- [142] MEISZTERICS, A.; ROSTA, L.; PETERLIK, H.; ET AL. “Structural Characterization of Gel-Derived Calcium Silicate Systems.”, *The Journal of Physical Chemistry A*. v. 114, n. 38, p. 10403–10411, 2010.
- [143] SAHU, I.P.; BISEN, D.P.; BRAHME, N.; WANJARI, L.; TAMRAKAR, R. “Luminescence Properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ Phosphor by Solid State Reaction Method.”, *Physics Procedia*. v. 76, p. 80–85, 2015.
- [144] TSHABALALA, M.A.; SWART, H.C.; DEJENE, F.B.; COETSEE, E.; NTWAEABORWA, O.M. “Structure, surface analysis, photoluminescent properties and decay characteristics of Tb^{3+} - Eu^{3+} co-activated $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphor.”, *Applied Surface Science*. v. 360, p. 409–418, 2016.
- [145] DÍAZ, M.; PECHARROMÁN, C.; DEL MONTE, F.; ET AL. “Synthesis, Thermal Evolution, and Luminescence Properties of Yttrium Disilicate Host Matrix.”, *Chemistry of Materials*. v. 17, n. 7, p. 1774–1782, 2005.
- [146] DUAN, H.; DONG, Y.Z.; HUANG, Y.; HU, Y.H.; CHEN, X.S. “The important role of oxygen vacancies in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphor.”, *Physics Letters A*. v. 380, n. 9–10, p. 1056–1062, 2016.
- [147] DUAN, H.; DONG, Y.Z.; HUANG, Y.; HU, Y.H.; CHEN, X.S. “First-principles study of intrinsic vacancy defects in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphorescent host material.”, *Journal of Physics D: Applied Physics*. v. 49, n. 2, p. 025304, 2016.
- [148] HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; NOVÁK, P. “Isolated Defects in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$: A DFT Study.”, *Physics Procedia*. v. 29, p. 76–85, 2012.
- [149] COX, A.; SANGSTER, M.J.L. “Vegard’s rule and volumes of formation for impurity ions.”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. v. 18, n. 36, p. L1123–L1126, 1985.

- [150] PATTERSON, A.L. “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination.”, *Physical Review*. v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.
- [151] TOBY, B.H. “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?”, *Powder Diffraction*. v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- [152] MCCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. “Rietveld refinement guidelines.”, *Journal of Applied Crystallography*. v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- [153] DOMINGOS, R.F.; BAALLOUSHA, M.A.; JU-NAM, Y.; ET AL. “Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes.”, *Environmental Science & Technology*. v. 43, n. 19, p. 7277–7284, 2009.
- [154] TERRASCHKE, H.; WICKLEDER, C. “UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu^{2+} -Doped Nanophosphors.”, *Chemical Reviews*. v. 115, n. 20, p. 11352–11378, 2015.
- [155] WATT, I.M. *The principles and practice of electron microscopy*. 2ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [156] REIMER, L. *Scanning Electron Microscopy*. 2ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [157] SLAYTER, E.M.; SLAYTER, H.S. *Light and electron microscopy*. 1ed. New York: Cambridge University Press, 1992.
- [158] NEWVILLE, M. “Fundamentals of XAFS.”, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. v. 78, n. 1, p. 33–74, 2014.
- [159] BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [160] ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. *Elements of Modern X-ray Physics*. 2ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [161] TAKAHASHI, Y.; KOLONIN, G.R.; SHIRONOSOVA, G.P.; KUPRIYANOVA, I.I.; URUGA, T.; SHIMIZU, H. “Determination of the Eu(II)/Eu(III) ratios in minerals by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits.”, *Mineralogical Magazine*. v. 69, n. 2, p. 179–190, 2005.
- [162] REZENDE, M.V. DOS S.; VALERIO, M.E.G.; JACKSON, R.A. “Study of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ prepared in different gas atmospheres.”, *Materials Research Bulletin*. v. 61, p. 348–351, 2015.
- [163] RAKOVAN, J.; NEWVILLE, M.; SUTTON, S. “Evidence of heterovalent europium in zoned Llallagua apatite using wavelength dispersive XANES.”, *American Mineralogist*. v. 86, n. 5–6, p. 697–700, 2001.
- [164] HUNT, J.; FERRARI, A.; LITA, A.; CROSSWHITE, M.; ASHLEY, B.; STIEGMAN, A.E. “Microwave-Specific Enhancement of the Carbon–Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction.”, *The Journal of Physical Chemistry C*. v. 117, n. 51, p. 26871–26880, 2013.

- [165] NAZAROV, M.; BRIK, M.G.; SPASSKY, D.; TSUKERBLAT, B. "Crystal field splitting of 5d states and luminescence mechanism in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor.", *Journal of Luminescence*. v. 182, p. 79–86, 2017.
- [166] TEOTONIO, E.E.D.S. "Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas", Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [167] CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3* . Argonne: Argonne National Laboratory, 1988.
- [168] FOX, M. *Optical Properties of Solids*. 2ed. New York: Oxford University Press, 2010.
- [169] KARBOWIAK, M.; ZYCH, E.; HŁYS, J. "Crystal-field analysis of Eu^{3+} in Lu_2O_3 .", *Journal of Physics: Condensed Matter*. v. 15, n. 13, p. 2169–2181, 2003.
- [170] BOS, A.J.J.; VAN DUIJVENVOORDE, R.M.; VAN DER KOLK, E.; DROZDOWSKI, W.; DORENBOS, P. "Thermoluminescence excitation spectroscopy: A versatile technique to study persistent luminescence phosphors.", *Journal of Luminescence*. v. 131, n. 7, p. 1465–1471, 2011.
- [171] BOS, A.J.J. "Theory of thermoluminescence.", *Radiation Measurements*. v. 41, p. S45–S56, 2006.
- [172] WU, H.; HU, Y.; WANG, Y.; ET AL. "Influence on luminescent properties of the $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ by Dy^{3+} , Nd^{3+} co-doping.", *Journal of Alloys and Compounds*. v. 486, n. 1–2, p. 549–553, 2009.
- [173] SURIYAMURTHY, N.; PANIGRAHI, B.S. "Effects of non-stoichiometry and substitution on photoluminescence and afterglow luminescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor.", *Journal of Luminescence*. v. 128, n. 11, p. 1809–1814, 2008.
- [174] YUAN, Z.-X.; CHANG, C.; MAO, D.-L.; YING, W. "Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphors.", *Journal of Alloys and Compounds*. v. 377, n. 1–2, p. 268–271, 2004.
- [175] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; ET AL. "Effect of temperature on the luminescence processes of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$.", *Radiation Measurements*. v. 38, n. 4–6, p. 727–730, 2004.
- [176] NAKAZAWA, E.; MOCHIDA, T. "Traps in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor with rare-earth ion doping.", *Journal of Luminescence*. v. 72–74, p. 236–237, 1997.
- [177] 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.
- [178] BOS, A.J.J.; DORENBOS, P.; BESSIÈRE, A.; ET AL. "Study of TL glow curves of YPO_4 double doped with lanthanide ions.", *Radiation Measurements*. v. 46, n. 12, p. 1410–1416, 2011.

- [179] HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; NOVÁK, P. “Electronic structure of defects in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{La}^{3+}$ persistent luminescence material.”, *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 356, n. 37–40, p. 2015–2019, 2010.
- [180] CHANDRASEKHAR, N.; GARTIA, R.K. “Gaussian approximation of thermoluminescence (TL) peaks: A common misconception for analysis of TL of persistent luminescent materials.”, *Journal of Alloys and Compounds*. v. 745, p. 773–778, 2018.

Apêndice

Figura A1: Difrátogramas de raios X dos materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ a) TR^{3+} : Ce – Gd e b) TR^{3+} : Tb – Yb preparados pelo método CCM, e padrão cristalográfico utilizado como referências ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ICSD No. 261226), SrSiO_3 (ICSD No. 59308), $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (ICSD No. 173780)).

Figura A2. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em $6,75 \text{ eV}$ e d) espectro de excitação monitorado na transição $5d^1(^2D) \rightarrow ^2F_{5/2}$ ($\lambda_{\text{em}}: 373 \text{ nm}$) do íon Ce^{3+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A3. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 7,00 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ($\lambda_{\text{em}}: 612 \text{ nm}$) do íon Pr^{3+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A4. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,30 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ($\lambda_{\text{em}}: 880 \text{ nm}$) do íon Nd^{3+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A5. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,00 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ($\lambda_{\text{em}}: 598$ nm) do íon Sm^{3+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A6. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 7,00 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (λ_{em} : 613 nm) do íon Eu^{3+} , do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A7. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,70 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} ($\lambda_{\text{em}}: 310 \text{ nm}$), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Gd}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A8. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,40 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}}: 545 \text{ nm}$), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A9. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 7,00 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ do íon Dy^{3+} ($\lambda_{\text{em}}: 570 \text{ nm}$), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A10. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,10 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ do íon Ho^{3+} (λ_{em} : 547 nm), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ho}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A11. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,20 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} ($\lambda_{\text{em}}: 549 \text{ nm}$), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A12. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,90 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ do íon Tm^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 452 \text{ nm}$), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A13. a) Espectro 3D, b) perfil 2D, c) espectro de emissão com excitação em 6,40 eV e d) espectro de excitação monitorado na transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+} ($\lambda_{\text{em}}: 980 \text{ nm}$), do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ preparado pelo método CCM.

Figura A14. Espectro de emissão do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ preparados pelo método CCM, sob excitação em $\lambda_{\text{ex}}: 325 \text{ nm}$.

Anexos

Súmula Curricular

Súmula Curricular

1. Dados pessoais:

Nome: Leonnam Gotardo Merízio

Local e data de nascimento: Anchieta, ES – 04 de maio de 1991

2. Educação:

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Graduação: Química – Bacharelado (2014)

3. Ocupação

[2015 – 2016]: Estágio Supervisionado em Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto às Disciplinas do Instituto de Química da Universidade de São Paulo:

- QFL1231 Química Inorgânica I - Química dos Elementos – 2015/2
- QFL1103 Química Geral II – 2015/2
- QFL1101 Química Geral I – 2016/1

[2013 – 2014]: Estágio como analista de laboratório – Laboratório de instrumentação do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

[2011 – 2014]: Iniciação científica – Universidade Federal do Espírito Santo.

4. Publicações

4.1. Artigos Completos em Periódicos:

Bonturim, E.; **Merízio, L.G.**; dos Reis, R.; Brito, H.B.; Rodrigues, L.C.V.; Felinto, M.C.F.C. *Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, v. 732, p. 705–715, 2018. Citações Google Scholar: 1

Passos, C.A.C.; Rodrigues, V.A.; Pinto, J.N.O.; Abilio, V.T.A.; Silva, G.M.; Machado, L.C.; Machado, I.P.; Marins, A.A.L.; **Merizio, L.G.**; da Cruz 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. Citações Google Scholar: 3

4.2. Apresentações em eventos científicos:

SILVA, I. G. N. ; MUSTAFA, D. ; **MERÍZIO, L. G.** ; BRITO, H. F. “Novel Solid State Synthesis Method of Yttrium Oxysulfate Using 5-Sulfoisophthalate Complexes as Precursors”. 18th International Conference on Luminescence (ICL) – João Pessoa, PB, Brasil (2017).

MERÍZIO, L.G.; BONTURIM, E.; SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F. $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long persistent luminescence material synthesized by microwave-assisted solid-state method (MASS)”. 18th International Conference on Luminescence (ICL) – João Pessoa, PB, Brasil (2017).

MERÍZIO, L. G. “Luminescência: A Ciência por trás da Luz.” . I Semana de Química da UFABC – Santo André (2017).

MERÍZIO, L.G.; MACHADO, I.P.; RODRIGUES, L.C.V. BRITO, H.F. “Alternative synthesis methods of persistent luminescent materials”. 4th Internacional Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM) – Budva, Montenegro (2015).

MERÍZIO, L.G.; RODRIGUES, L.C.V. ; BRITO, H.F. “ Dy^{3+} Co-Doping Effects on Persistent Luminescent $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Materials”. XIV Brazilian MRS Meeting (SBP-Mat) – Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2015).

4.3. Organização de Eventos:

“2nd Germany-Brazil in-situ workshop – New light on mechanisms of chemical reactions”, Instituto de Química – USP, São Paulo-SP (2 – 4 de dezembro de 2018)

“XV Mostra de Ciências” Centro de Ciências Exatas – UFES, Vitória, ES (21 – 25 de outubro de 2013)

“XIV Mostra de Ciências” Centro de Ciências Exatas – UFES, Vitória, ES (15 – 19 de outubro de 2012)

MyResearcherID: <http://www.researcherid.com/rid/D-4540-2019>

ORCID: [0000-0001-6153-1903](http://orcid.org/0000-0001-6153-1903)

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8504902343684817>