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

CÁSSIO CARDOSO SANTOS PEDROSO

**Investigação da luminescência persistente dos
materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺
ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de
estado-sólido assistido por micro-ondas**

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

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
03/03/2017

CÁSSIO CARDOSO SANTOS PEDROSO

Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas

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

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

Co-orientador: Prof. Dr. Jorma Hölsä

São Paulo

2017

Ficha Catalográfica

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

P372i Pedroso, Cássio Cardoso Santos
Investigação da luminescência persistente dos materiais Lu_2O_3 :
 TR^{3+} , M (TR, M: Pr, Hf^{IV} ; Eu, Ca^{2+} ou Tb, Ca^{2+}) preparados pelo método
de estado-sólido assistido por micro-ondas / Cássio Cardoso Santos
Pedroso. -- São Paulo, 2017.
236p.

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

Orientador: Brito, Hermi Felinto de

Co-orientador: Hölsä, Jorma

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

546.4 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}, \text{M}$ (TR, M: PrHf^{IV} ; Eu , Ca^{2+} ou $\text{Tb}, \text{Ca}^{2+}$) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas"

CÁSSIO CARDOSO SANTOS PEDROSO

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 no Programa Química.

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

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo
IQ - USP

Prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro
IQ – UNESP-Araraquara

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves
FFCLRP - USP

SÃO PAULO
24 de março de 2017

*Aos meus pais Rosinha e Ademir, e minha irmã
Gisele por estarem presentes em todos momentos,
principalmente nos mais difíceis.*

*Ao Professor Hermi, pelos valiosos ensinamentos
sobre ciência e vida durante esse período.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Rosinha e Ademir, e à minha irmã Gisele pelo amor, carinho, paciência, amizade, companheirismo, cumplicidade, compreensão, grande apoio e incentivo constante para lutar pelos meus sonhos e ideais.

À Samara pela paciência, amizade, companheirismo, cumplicidade, grande apoio e incentivo constante dos meus objetivos e ideais, sem dúvida sem seu apoio tudo isso seria muito mais difícil.

Aos meus familiares em geral pelo incentivo e apoio.

Aos meus amigos Eduardo, Fábio, Marcia, Amanda e Wemerson pela amizade e incentivo.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito, por ter me acolhido e pelos valiosos ensinamentos sobre ciência e sobre a vida que me ajudaram muito nesta caminhada além dos ótimos churrascos.

Ao Prof. Dr. Jorma Hölsä, pela co-orientação, por ter me dado a oportunidade de estudar na Finlândia e pela grande contribuição no desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Dr. José Carvalho Miranda Junior, por me ajudar muito durante todo meu doutorado, pela amizade e pelos roles durante esse período.

Ao Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues, pela ajuda nesta pesquisa e pela amizade.

Ao técnico César Guizzo, por todo suporte fornecido e salvando todos os membros do LEBf muitas vezes que precisamos.

À Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino e ao Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues, pelas contribuições fundamentais no exame de qualificação.

Aos amigos do Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEBf), Andreza, César, Helliomar, Ian, Israel, Ivan, Latif, Leonnam, Luiz, Maria, Pedro, Tiago, Zahid e Zé, por tornarem os dias de trabalho, bebedeiras, viagens e os congressos muito mais divertidos.

À Profa. Dra. Maria Claudia França da Cunha Felinto, pela contribuição na pesquisa, deliciosas feijoadas e as boas risadas.

Ao Prof. Dr. Mika Lastusaari e ao *Laboratory of Materials Chemistry and Chemical Analysis* da *University of Turku* pela convivência na Finlândia e pela disponibilização do aparato experimental, em especial a termoluminescência.

À Profa. Dra. Ana Valéria Santos de Lourenço, Prof. Dr. Danilo Mustafa, Prof. Dr. Jiang Kai e Dr. Marco Aurélio Guedes pelo apoio à pesquisa e pela amizade.

À Profa. Dra. Tereza da Silva Martins e Profa. Dra. Roselena Faez, por me introduzir na carreira científica.

À Profa. Dra. Izilda Aparecida Bagatin, por me indicar e apresentar o Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito.

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

À Central Analítica do Instituto de Química (IQ–USP), em especial ao Dr. Alfredo Duarte pelas análises de espectroscopia de absorção no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva de raios X.

Ao Laboratório de espectroscopia molecular (LEM–USP), em especial ao Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando pelas medidas de espectrometria Raman.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e à equipe das linhas XPD, XRD2, TGM, XAFS1, XAFS2, em especial Dra. Cristiane B. Rodella, Dr. Dean H. Barrett, Dr. Marcio M. Soares, MSc. Douglas R. Santo, Dr. Douglas Galante, Dra. Verônica C. Teixeira, Dra. Ana P. S. S. Levinsky, pelas análises de difração de raios X, espectroscopia na região do UV–UV vácuo e espectroscopia de absorção de raios X.

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

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

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI), *Academy of Finland* (Projeto 137333/2010) e Projetos Bilaterais Brasil-Finlândia PHOTONIKKA e NOMSEC.

À Universidade de São Paulo (USP), pela oportunidade e pelas experiências vividas.

“Quem quer colher rosas deve suportar os espinhos”

Provérbio Chinês

RESUMO

Pedroso, C.C.S. **Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas**. 2017. 236p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A luminescência persistente é um fenômeno em que o material emite radiação de segundos a várias horas após cessada a irradiação (luz, radiação UV, feixe de elétrons, *etc.*). No entanto, os mecanismos que geram o fenômeno da luminescência persistente ainda não são totalmente estabelecidos. Neste trabalho os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) foram preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) e comparados com aqueles sintetizados pelo método cerâmico. As vantagens do método MASS incluem curto tempo de processamento, aquecimento dielétrico seletivo, baixo consumo de energia e uso de equipamentos de baixo custo (forno micro-ondas doméstico), muitas vezes produzindo produtos de alta pureza e alto rendimento. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman, difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), *X-ray absorption near edge structure* (XANES), *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS), *X-ray Excited Optical Luminescence* (XEOL), espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Visível, espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-UV vácuo e termoluminescência (TL). Os fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) foram preparados em um curto período de tempo (22–26 min) pelo método MASS utilizando forno micro-ondas doméstico, carvão ativado como susceptor, fluxos (H_3BO_3 ou Na_2CO_3) e sem a aplicação de gases. Todos materiais preparados com fluxo de H_3BO_3 exibem impurezas de LuBO_3 que foram quantificadas por refinamento *Rietveld*. Os fluxos e os dopantes não alteraram consideravelmente a estrutura cristalina da matriz C- Lu_2O_3 . As micrografias MEV sugerem que o fluxo de Na_2CO_3 e os precursores nitratos geram partículas de Lu_2O_3 com tamanho menor devido a evolução de gases provenientes da decomposição destes compostos.

Por outro lado, quando é usado óxidos como precursores os materiais apresentam maiores tamanhos de partícula e na presença de H_3BO_3 leva a maior agregação. Os dados de XANES indicam que houve completa redução do íon $\text{Tb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ e parcial do $\text{Pr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$, devido ao uso de carvão ativado que gera CO(g) durante o tratamento térmico. Os espectros da luminescência persistente indicam emissões nas regiões do vermelho/NIR, vermelho alaranjado e verde atribuídas as transições $4f^N \rightarrow 4f^N$ características dos íons Pr^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. As diferenças entre os espectros registrados sob excitação UV e após cessada a irradiação podem ser explicadas pela emissão da luminescência persistente predominante dos íons TR^{3+} no sítio S_6 do que no C_2 . Além disso, a co-dopagem aliovalente com os íons Hf^{IV} e Ca^{2+} aumentam a intensidade e duração da luminescência persistente. Isto ocorre através da geração de armadilhas provenientes dos dois co-dopantes nos sítios de Lu^{3+} e por defeitos produzidos na compensação de carga. Os materiais fotônicos preparados pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 apresentam maior intensidade e duração da luminescência persistente comparados aos preparados pelo método cerâmico ou sem a presença de H_3BO_3 . Os mecanismos da luminescência persistente foram desenvolvidos através de princípios similares baseados nos dados experimentais da energia do *band gap*, posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{3+/2+}$ na matriz e energia das armadilhas. Isto confirma a solidez da interpretação dos dados experimentais dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ exibindo luminescência persistentes e encoraja a expansão de modelos similares para outros materiais apresentando esse fenômeno. Os fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ apresentaram sintonização de cores de emissão tanto para o fenômeno da fotoluminescência como da luminescência persistente, podendo atuar como bons candidatos nas aplicações de bioimageamento ou sensibilizadores de células solares.

Palavras-chave: Luminescência persistente, Materiais luminescentes, Método de estado-sólido assistido por micro-ondas, Óxido de lutécio, Terras raras ativadores.

ABSTRACT

Pedroso, C.C.S. **Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas.** 2017. 236p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Persistent luminescence is a phenomenon where the material emits radiation from seconds to several hours after cessation of irradiation (light, UV radiation, electron beam, *etc.*). The persistent luminescence mechanisms are not entirely established, however. In this work, the materials $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ or Tb,Ca²⁺) were prepared by MASS method as well as compared to these materials synthesized by ceramic method. The advantages of MASS method include short processing time, selective dielectric heating, low energy consumption and use of inexpensive equipment (domestic microwave oven), often affording high-purity and high-yield products. The materials were characterized by Infrared absorption spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, X-ray powder diffraction (XPD), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray absorption near edge structure (XANES), Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray excited optical luminescence (XEOL), photoluminescence spectroscopy in the UV-Visible range, photoluminescence spectroscopy in the UV-UV vacuum region and thermoluminescence (TL). The phosphors $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ or Tb,Ca²⁺) were rapidly (22–26 min) and successfully prepared by MASS method using a domestic microwave oven, carbon as susceptor, fluxes (H_3BO_3 or Na_2CO_3) and without special gases application. All materials prepared with H_3BO_3 flux exhibit LuBO_3 impurities that were quantified by *Rietveld* refinement. The flux and dopants does not considerably affect the crystalline structure of the C- Lu_2O_3 host matrix. Scanning electron micrographs suggest that Na_2CO_3 flux and nitrates precursors produce Lu_2O_3 particles of small size due to the gases evolution from the decomposition of these compounds. On the other hand, the materials prepared from oxides precursors have particles of large size and H_3BO_3 flux induces particle

aggregation. The carbon used as the susceptor generates CO gas, leading to complete reduction of Tb^{IV} to Tb^{3+} and partial conversion of Pr^{IV} to Pr^{3+} present in the Tb_4O_7 and Pr_6O_{11} precursors, as indicated by XANES. Persistent luminescence spectra of the materials show emission in the red/NIR, reddish orange and green ranges assigned to the $4f^N \rightarrow 4f^N$ transitions characteristics of Pr^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} ions, respectively. Differences between the spectra recorded under UV excitation and after ceased the irradiation can be explained by the predominant persistent luminescence emission of TR^{3+} ion in the S_6 site rather than TR^{3+} in the C_2 site. In addition, inclusion of Hf^{IV} and Ca^{2+} codopants in the Lu_2O_3 host increases the emission intensity and duration of persistent luminescence due to generation of traps caused by charge compensation in the lattice as well as these metal ions in the Lu^{3+} sites. The photonic materials prepared by MASS method with H_3BO_3 flux show higher persistent luminescence performance than those prepared by the ceramic method or MASS without flux. The persistent luminescence mechanisms were developed through similar principles based on experimental data of band gap energy, energy level positions of $\text{TR}^{3+/2+}$ ions in the host and traps energy. This similarity confirms the consistency of the interpretation of experimental data for the $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ materials and encourages the expansion of similar models for other persistent luminescence materials. Color tuning of persistent luminescence in $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M : $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} or Tb,Ca^{2+}) provides potential applications in bioimaging as well as in solar cell sensitizers.

Keywords: Persistent luminescence, Luminescent materials, Microwave-assisted solid-state method, Lutetium oxide, Rare earths activators.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema da energia de <i>band gap</i> , bandas de valência e condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes	29
Figura 1.2.	Esquema do mecanismo da luminescência de defeitos intrínsecos: (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) decaimento do elétron e promoção do buraco para defeitos; (3) recombinação e emissão do material luminescente (a). Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão de defeitos (b)	31
Figura 1.3.	Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (1) absorção de energia pelo íon ativador; (2) decaimento radiativo gerando emissão (a). Excitação do íon ativador e emissão (b)	31
Figura 1.4.	Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) transferência de carga para o íon ativador; (3) decaimento radiativo gerando emissão (a). Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão do íon ativador (b) .	32
Figura 1.5.	Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (1) absorção de energia pelo íon sensibilizador; (2) transferência de energia para o íon ativador; (3) decaimento radiativo gerando emissão (a). Excitação do íon sensibilizador, transferência de energia e emissão do íon ativador (b)	33
Figura 1.6.	Ilustração dos defeitos de Frenkel (a) e Schottky (b) na rede cristalina do NaCl	35
Figura 1.7.	Quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras	39
Figura 1.8.	Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p do Pr^{3+}	40
Figura 1.9.	Desdobramento dos níveis de um íon TR^{3+} gerados pela configuração eletrônica ($H_{\text{conf.}}$), repulsão intereletrônica (H_{RE}), efeito spin-orbita (H_{SO}) e o campo ligante (H_{CL})	41
Figura 1.10.	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr	42
Figura 1.11.	Posições dos níveis 4f e dos primeiros níveis 5d dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ (TR: La-Lu) em uma matriz hospedeira	45
Figura 1.12.	Posição dos níveis de energia fundamentais dos íons TR^{2+} e a transição LMCT do íon Eu^{3+} (a). Posição dos primeiros níveis de energia 4f e 5d dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$, bem como, transições $4f^{N-1}5d^1$ do Tb^{3+} e Eu^{2+} (b)	46
Figura 1.13.	Mecanismo da luminescência persistente proposto por Matsuzawa e colaboradores para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	50
Figura 1.14.	Mecanismo da luminescência persistente proposto por Aitasalo e colaboradores para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	51
Figura 1.15.	Mecanismo da luminescência persistente proposto por Dorenbos para aluminatos e silicatos dopados com Eu^{2+}	52
Figura 1.16.	Mecanismo da luminescência persistente proposto por Clabau e colaboradores para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	53
Figura 1.17.	Mecanismo da luminescência persistente proposto em 2006 por Aitasalo e colaboradores para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	54

Figura 1.18. Esquema de um magnetron (a) e esquema dos componentes internos de um forno de micro-ondas (b)	59
Figura 1.19. Interação da radiação de micro-ondas com materiais transparentes, refletores e absorvedores (susceptor)	60
Figura 1.20. Representação do processo de condução iônica pela radiação de micro-ondas	61
Figura 1.21. Representação do processo de polarização eletrônica e de moléculas pela radiação de micro-ondas	62
Figura 1.22. Relação entre o fator de perda dielétrica e a capacidade de um material absorver radiação de micro-ondas	65
Figura 3.1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no método de estado-sólido assistido por micro-ondas e o conjunto de cadinhos utilizados para a preparação 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⁺)	81
Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas	82
Figura 3.3. Fluxograma da preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (TR: Eu ou Tb) utilizando o método de estado-sólido assistido por micro-ondas	83
Figura 3.4. Fluxograma da síntese 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 cerâmico	84
Figura 3.5. Fluxograma da síntese dos materiais LuBO_3 nas fases <i>calcita</i> e <i>vaterita</i> preparados pelo método cerâmico	85
Figura 4.1. Espectros de absorção no infravermelho da matriz Lu_2O_3 preparada sem fluxo e com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , bem como, das matrizes LuBO_3 nas fases <i>vaterita</i> e <i>calcita</i>	96
Figura 4.2. Espectros de absorção no infravermelho 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 MASS com 5,0 % m/m de H_3BO_3	96
Figura 4.3. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS com precursores óxidos (a) ou nitratos (b) sem fluxo, com 5,0 % m/m de H_3BO_3 ou 5,0 % m/m de Na_2CO_3	97
Figura 4.4. Esquema de níveis de energia vibracional do processo de espalhamento Raman Stokes (a) e Raman anti-Stokes (b)	98
Figura 4.5. Espectros Raman da matriz Lu_2O_3 preparada pelo método MASS sem fluxo e com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , bem como, dos materiais LuBO_3 nas fases <i>vaterita</i> e <i>calcita</i>	100
Figura 4.6. Lei de Bragg e representação da difração de raios X por um cristal	101
Figura 4.7. Difratogramas de raios X da matriz Lu_2O_3 com 5,0 % m/m de H_3BO_3 e sem fluxo, bem como, 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⁺) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 preparados pelo método cerâmico. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase <i>vaterita</i> foram obtidos da literatura	106

- Figura 4.8.** Difratomogramas de raios X da matriz Lu_2O_3 sem fluxo e com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , bem como, dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M : $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 preparados pelo método MASS. Os padrões de difração das estruturas referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* foram obtidos da literatura 107
- Figura 4.9.** Difratomogramas de raios X dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 preparados pelo método MASS em diferentes tempos de síntese. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , H_3BO_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* e *calcita* foram obtidos da literatura 109
- Figura 4.10.** Temperatura do sistema durante a síntese pelo método MASS do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 detectada com um pirômetro 109
- Figura 4.11.** Difratomogramas de raios X utilizando radiação síncrotron (λ : 1,61332 Å) incluindo os refinamentos *Rietveld* do Lu_2O_3 (CSTARM) e Lu_2O_3 com fluxo de H_3BO_3 (0; 2,5; 5,0 e 10 % m/m) preparado pelo método MASS. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* e *calcita* foram obtidos da literatura 110
- Figura 4.12.** Relação entre o fluxo de H_3BO_3 utilizado na síntese da matriz Lu_2O_3 pelo método MASS e as frações em massa de LuBO_3 (*vaterita* e total) obtidos pelos refinamentos *Rietveld* 113
- Figura 4.13.** Representação da estrutura Lu_2O_3 cúbica do tipo C utilizando o *software VESTA*, e os dois sítios C_2 e S_6 com as distâncias de ligação Lu–O da matriz Lu_2O_3 preparada com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m 114
- Figura 4.14.** Difratomogramas de raios X utilizando radiação síncrotron (λ : 1,61332 Å) incluindo os refinamentos *Rietveld* dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos (a) ou nitratos (b) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* e *calcita* foram obtidos da literatura 115
- Figura 4.15.** Fenômenos gerados na interação do feixe de elétrons com a amostra..... 119
- Figura 4.16.** Micrografias eletrônica de varredura do material Lu_2O_3 não dopado preparado sem fluxo (a) e com fluxo de 5,0 % m/m de H_3BO_3 (b). Mapeamento de EDS na borda K do Ca (c) e L do Tb (d) no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (1,0 & 1,5 mol-%). Mapeamento de EDS na borda L do Pr (e) no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (1,0 & 0,1 mol-%) e na borda L do Eu (f) no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2,0 mol-%) 121
- Figura 4.17.** Micrografias eletrônica de varredura dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos (a,b,c) ou nitratos (d,e,f) sem fluxo, com fluxo de Na_2CO_3 5,0 % m/m e H_3BO_3 5,0 % m/m 122
- Figura 4.18.** Esquema ilustrado da absorção de raios X por um elemento, seguido da ejeção de um elétron de camada interna 123
- Figura 4.19.** Região da pré-borda, XANES e EXAFS em um espectro XAFS 124
- Figura 4.20.** Ilustração esquemática da base física das oscilações no EXAFS. O átomo absorvedor é representado pelo A e o átomo circundante por S. Em E_1 ocorre interferência construtiva e em E_2 interferência destrutiva 125

Figura 4.21. Espectros XANES registrados na borda L_{III} do Pr (a), Eu (b) ou Tb (c) nos materiais $Lu_2O_3:TR,M$ (TR,M: Pr,Hf ^{IV} ; Eu,Ca ²⁺ ou Tb,Ca ²⁺ , respectivamente) preparados pelo método MASS e nos materiais de referência $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Pr_6O_{11} , Eu_2O_3 , TbF_3 e Tb_4O_7	127
Figura 4.22. Representação esquemática dos sítios de coordenação C_2 e S_6 dos íons TR^{3+} na estrutura cúbica $C-Lu_2O_3$	128
Figura 4.23. Deconvolução dos espectros de absorção de raios X na região XANES registrados na borda L_{III} do Pr nos materiais $Lu_2O_3:Pr,Hf^{IV}$ (1,0 & 0–1,0 mol-%) preparados pelo método MASS a partir de nitratos sem fluxo (a), com H_3BO_3 (b) ou Na_2CO_3 (c)	130
Figura 4.24. Deconvolução dos espectros de absorção de raios X na região XANES registrados na borda L_{III} do Pr nos materiais $Lu_2O_3:Pr,Hf^{IV}$ (1,0 & 0–1,0 mol-%) preparados pelo método MASS a partir de óxidos sem fluxo (a), com H_3BO_3 (b) ou Na_2CO_3 (c)	131
Figura 4.25. Oscilações do espaço em k (a) e curvas do espaço em R (b) obtidas pelos espectros EXAFS na borda L_{III} do íon Lu^{3+} referentes à matriz Lu_2O_3 e aos materiais $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$ preparados com diferentes precursores e fluxos pelo método MASS	133
Figura 4.26. Oscilações do espaço em k (a) e curvas do espaço em R (b) obtidas através dos espectros EXAFS na borda L_{III} do Tb referentes aos materiais $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$ preparados pelo método MASS sem fluxo e com H_3BO_3 5,0 % m/m	135
Figura 5.1. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo	141
Figura 5.2. Processo de relaxação cruzada entre dois íons Pr^{3+} por transferência de energia (T.E.) pela relaxação da transição $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ e excitação da transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (a) ou pela relaxação da transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ e excitação da transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (b)	143
Figura 5.3. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+}(,Hf^{IV})$ preparados pelo método MASS e $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ preparado pelo método cerâmico. A figura inserida mostra a amplificação da região entre 400 e 550 nm no espectro de excitação	144
Figura 5.4. Curva de decaimento da luminescência do material $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m, registrado a temperatura ambiente com $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ (nm): 267/634	145
Figura 5.5. Espectros de excitação na região do VUV (a) e emissão sob excitação no UV-VUV (b) a temperatura ambiente do material $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 . A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação na região entre 200 e 240 nm	146
Figura 5.6. Espectro de emissão a temperatura ambiente sob excitação no UV-VUV do material $Lu_2O_3:Pr^{3+}$ (0,05 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3	147

- Figura 5.7.** Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico. A figura inserida mostra a amplificação da região entre 575 e 506 nm no espectro de emissão 148
- Figura 5.8.** Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0,5 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico. A figura inserida mostra a amplificação da região entre 575 e 506 nm no espectro de emissão 149
- Figura 5.9.** Curvas de decaimento da luminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m, registrado a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm): 394/613 (a) e 394/598 (b) 152
- Figura 5.10.** Espectros de excitação na região do VUV e emissão sob excitação no UV-VUV a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a,b) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (c,d) preparados com fluxo de H_3BO_3 pelo método MASS 153
- Figura 5.11.** Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS com e sem fluxo de H_3BO_3 e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método cerâmico com fluxo de H_3BO_3 155
- Figura 5.12.** Processo de relaxação cruzada entre dois íons Tb^{3+} por transferência de energia (T.E.) pela relaxação da transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ e excitação da transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (a) ou pela relaxação da transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e excitação da transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (b) 156
- Figura 5.13.** Curva de decaimento da luminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m, registrado a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm): 261/544 157
- Figura 5.14.** Espectros de excitação na região do VUV (a) e emissão sob excitação no UV-VUV (b) a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 158
- Figura 5.15.** Espectros de excitação na região do VUV (a) e emissão sob excitação no UV-VUV (b) a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ca}^{2+}$ (1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 . A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação na região entre 215 e 235 nm 159
- Figura 5.16.** Espectros de excitação XEOL e XANES a temperatura ambiente nas borda Lu L_{III} (a) e Tb L_{III} (b) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (1,0 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 . Espectros de emissão XEOL a temperatura ambiente do mesmo material sob excitação nas bordas Lu L_{III} e Tb L_{III} (c) 161
- Figura 5.17.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo 163

- Figura 5.18.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico 165
- Figura 5.19.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,03–1,0 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS. A figura inserida mostra a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de praseodímio 166
- Figura 5.20.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0–1,5 mol-%) preparados pelo método MASS. A figura inserida mostra a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de háfnio 167
- Figura 5.21.** Curva de carregamento da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS 168
- Figura 5.22.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias (225, 267 e 489 nm) 169
- Figura 5.23.** Curvas de carregamento (a) e decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias na região do VUV 170
- Figura 5.24.** Espectros de emissão (a,b) e curvas de decaimento (c,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico 172
- Figura 5.25.** Espectros de emissão da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,05–2,0 mol-%; a) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0–3,0 mol-%; b) preparados pelo método MASS. As figuras inseridas mostram a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de európio (a) ou cálcio (b) 174
- Figura 5.26.** Curvas de decaimento da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,05–2,0 mol-%; a,b) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0–3,0 mol-%; c,d) preparados pelo método MASS monitorando em 583 e 613 nm 175
- Figura 5.27.** Curvas de carregamento da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0,5 mol-%) preparados pelo método MASS monitorando em 593 e 613 nm 176
- Figura 5.28.** Espectros de emissão (a,c) e curvas de decaimento (b,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias (255 e 394 nm) 178

- Figura 5.29.** Curvas de carregamento (a,c) e decaimento (b,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias na região do VUV 179
- Figura 5.30.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico 180
- Figura 5.31.** Espectros de emissão (a,c) e curvas de decaimento (b,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,03–1,0 & 0–3,0 mol-%) preparados pelo método MASS. As figuras inseridas mostra a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de térbio (a) ou cálcio (c) 182
- Figura 5.32.** Curva de carregamento da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS 183
- Figura 5.33.** Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias (225, 261 e 373 nm) 184
- Figura 5.34.** Curvas de carregamento (a) e decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias na região do VUV 185
- Figura 5.35.** Diagrama de cromaticidade CIE exibindo as coordenadas de cor de emissão e fotografias referentes à luminescência sob excitação UV e luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr, Hf^{IV} ; Eu; Eu, Ca^{2+} ; ou Tb, Ca^{2+}) preparados com H_3BO_3 pelo método MASS 188
- Figura 5.36.** Esquema do mecanismo de termoluminescência: 1) absorção da luz; 2) armadilhamento do elétron (a) ou buraco (b) e 3) emissão de luz após absorção de energia térmica 189
- Figura 5.37.** Curvas de termoluminescência em diferentes tempos de irradiação prévia (a) e tempos de espera (b) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS 192
- Figura 5.38.** Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},(\text{Hf}^{\text{IV}})$ preparados pelo método MASS 193
- Figura 5.39.** Curvas de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS após carregamento com diferentes irradiações 194
- Figura 5.40.** Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo (a). Deconvolução das curvas de termoluminescência dos materiais preparados a partir de nitratos com 5,0 % m/m de Na_2CO_3 (b), sem fluxo (c) ou 5,0 % m/m de H_3BO_3 (d) e preparados a partir de óxidos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 (e) ou 5,0 % m/m de Na_2CO_3 (f) 195

Figura 5.41. Curvas de termoluminescência em diferentes tempos de irradiação prévia (a,c) e tempos de espera (c,d) dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método MASS	198
Figura 5.42. Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (b) preparado pelo método MASS após carregamento com diferentes irradiações	199
Figura 5.43. Deconvolução da curva de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (b) preparado pelo método MASS	200
Figura 5.44. Curvas de termoluminescência em diferentes tempos de irradiação prévia (a) e tempos de espera (b) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS	201
Figura 5.45. Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS	202
Figura 5.46. Curvas de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS após carregamento com diferentes irradiações	203
Figura 5.47. Deconvolução da curva de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS	204
Figura 5.48. Posição dos níveis $4f^N$ dos íons Eu^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} na matriz Lu_2O_3	207
Figura 5.49. Posição dos níveis fundamentais $4f^N$ dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ e dos primeiros níveis excitados 4f e 5d dos íons TR^{3+} na matriz Lu_2O_3	208
Figura 5.50. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$	210
Figura 5.51. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (T.E.: transferência de energia)	213
Figura 5.52. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	215
Figura A1. Espectros de absorção de raios X na região EXAFS na borda L_{III} do íon Lu^{3+} (a) e do Tb^{3+} (b) referentes a matriz Lu_2O_3 e o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparados com diferentes precursores e fluxos pelo método MASS	229
Figura A2. Espectros de excitação e emissão a 77 K dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a,b) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (c,d) preparados com H_3BO_3 pelo método MASS	230
Figura A3. Curva de decaimento da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparados com H_3BO_3 pelo método MASS registrado durante 8 horas. A figura inserida mostra as imagens do fósforo após diferentes períodos de cessada a irradiação	230
Figura A4. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (T.E.: transferência de energia)	231
Figura A5. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (T.E.: transferência de energia)	231
Figura A6. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	232
Figura A7. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	232
Figura A8. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (T.E.: transferência de energia)	233

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Configuração eletrônica para TR^0 e TR^{3+} , para os principais TR^{2+} e TR^{IV} , bem como, o raio iônico dos TR^{3+}	38
Tabela 3.1.	Procedência e pureza das substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais luminescentes	77
Tabela 3.2.	Porcentagem de dopantes e co-dopantes nos materiais $Lu_2O_3:TR^{3+},M$ ($TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca^{2+}$ ou Tb,Ca^{2+})	78
Tabela 4.1.	Dimensões das células unitárias, volume, largura a meia altura (FWHM), R_{wp} , R_p , R_{exp} e χ^2 obtidos por refinamento <i>Rietveld</i> a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron do Lu_2O_3 (CSTARM) e da matriz Lu_2O_3 preparada pelo método MASS	111
Tabela 4.2.	Dimensões das células unitárias, volume, largura a meia altura (FWHM), R_{wp} , R_p , R_{exp} e χ^2 obtidos por refinamento <i>Rietveld</i> a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%)	117
Tabela 4.3.	Relação entre Pr^{3+} e Pr^{IV} nos materiais $Lu_2O_3:Pr,Hf^{IV}$ (1,0 & 0–1,0 mol-%) preparados por MASS a partir de óxidos sem fluxo, com H_3BO_3 ou Na_2CO_3	132
Tabela A1.	Coordenadas atômicas, ocupações e parâmetros de temperatura isotópico obtidos por refinamento <i>Rietveld</i> a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas do Lu_2O_3 (CSTARM) e da matriz Lu_2O_3 preparada com fluxo de H_3BO_3 (0; 2,5; 5,0; 10 % m/m) pelo método MASS	225
Tabela A2.	Distâncias interatômicas e volume do poliedro obtidos por refinamento <i>Rietveld</i> a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas do Lu_2O_3 (CSTARM) e da matriz Lu_2O_3 preparada com fluxo de H_3BO_3 (0; 2,5; 5,0; 10 % m/m) pelo método MASS	226
Tabela A3.	Coordenadas atômicas, ocupações e parâmetros de temperatura isotópico obtidos por refinamento <i>Rietveld</i> a partir dos difratogramas de raios X utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%)	227
Tabela A4.	Distâncias interatômicas e volume do poliedro obtidos por refinamento <i>Rietveld</i> a partir dos difratogramas de raios X utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%)	228

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

'	Carga relativa negativa
×	Carga relativa neutra
•	Carga relativa positiva
@	<i>at</i> (em)
BC	Banda de Condução
B _{iso}	Fator de deslocamento isotrópico
BV	Banda de Valência
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de carga acoplada)
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> (Comissão Internacional de l'Eclairage)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria Funcional da Densidade)
DRX	Difração de Raios X
e ⁻	Elétron
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)
<i>E_g</i>	Energia do <i>band gap</i>
Em	Emissão
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy</i> (Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica)
eV	Elétron-Volt (1 eV = 8065 cm ⁻¹)
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
Exc	Excitação
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura a meia altura)
h ⁺	Buraco

<i>i</i>	interstício
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
Irr	Irradiação
λ	Comprimento de onda
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz)
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> (Transferência de carga ligante-metal)
MASS	Método de estado-sólido assistido por micro-ondas (<i>Microwave-Assisted Solid-State Synthesis</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Número de Coordenação
<i>NIR</i>	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho próximo)
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
τ	Tempo de vida da luminescência
T.E.	Transferência de Energia
TL	Termoluminescência
TR	Terras raras
Unid. Arb.	Unidade Arbitrária
UV	Ultravioleta
<i>V</i>	Vacância
Vis	Visível
VUV	UV vácuo
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAFS	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i> (Estrutura fina pela absorção de raios X)
XEOL	<i>X-ray Excited Optical Luminescence</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1. Fenômeno da luminescência em materiais	29
1.1.1. Defeitos em sólidos cristalinos	33
1.2. Terras raras	36
1.2.1. Espectroscopia eletrônica dos íons terras raras	40
1.3. Fenômeno da luminescência persistente	47
1.3.1. Mecanismos do fenômeno da luminescência persistente	49
1.4. Método de estado-sólido assistido por micro-ondas	54
1.4.1. Histórico do método MASS	56
1.4.2. Propriedades do método MASS	58
Referências	68
2. OBJETIVOS	74
3. PARTE EXPERIMENTAL	76
3.1. Reagentes e solventes	77
3.2. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	78
3.2.1. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas	80
3.2.2. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ pelo método cerâmico	83
3.3. Medidas Instrumentais	85
3.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)	86
3.3.2. Espectroscopia Raman	86
3.3.3. Difração de raios X – método do pó (DRX) e refinamento <i>Rietveld</i>	87
3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)	87
3.3.5. Espectroscopia XANES, EXAFS e XEOL	88
3.3.6. Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Visível	89
3.3.7. Espectroscopia na região do UV-UV vácuo utilizando radiação síncrotron	90
3.3.8. Termoluminescência (TL)	91
Referências	92
4. CARACTERIZAÇÃO	93
4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)	94
4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do IR dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	95

4.2. Espectroscopia Raman	98
4.2.1. Espectroscopia Raman dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	99
4.3. Difração de raios X – método do pó (DRX) e refinamento <i>Rietveld</i>	100
4.3.1. Difração de raios X e refinamento <i>Rietveld</i> dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	105
4.4. Microscopia eletrônica e varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	118
4.4.1. MEV e EDS dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	120
4.5. <i>X-ray absorption near edge structure</i> (XANES) e <i>Extended X-ray absorption fine structure</i> (EXAFS)	123
4.5.1. Espectroscopia XANES dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	126
4.5.2. Espectroscopia EXAFS dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$	133
Referências	136
 5. PROPRIEDADES LUMINESCENTES	139
5.1. Fotoluminescência	140
5.1.1. Fotoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$	141
5.1.2. Fotoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$	147
5.1.3. Fotoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	154
5.2. Fenômeno da luminescência persistente	162
5.2.1. Luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$	162
5.2.2. Luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$	171
5.2.3. Luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	180
5.3. Diagrama de cromaticidade CIE	186
5.4. Termoluminescência (TL)	188
5.4.1. Termoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$	191
5.4.2. Termoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$	197
5.4.3. Termoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	201
5.5. Mecanismos da luminescência persistente	204
Referências	217
 6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	220
6.1. Conclusão	221
6.2. Perspectivas	223
 APÊNDICE	224
 ANEXO: Súmula curricular	234

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

- 1.1. Fenômeno da luminescência em materiais
- 1.2. Terras raras
- 1.3. Fenômeno da luminescência persistente
- 1.4. Método de estado-sólido assistido por micro-ondas

1. INTRODUÇÃO

Luminescência é um fenômeno que está presente na vida dos seres humanos constantemente, como na natureza: em insetos, águas-vivas, auroras boreais *etc.* Além disso, ela já era observada há muitos séculos atrás em contos míticos da Índia antiga, China e Japão ou em escrituras de filósofos gregos como Aristóteles e Eurípides [1]. Na vida do homem moderno, esse fenômeno pode ser observado, por exemplo, em TVs ou até mesmo na detecção de doenças por imageamento biológico.

Um material luminescente é um sólido capaz de absorver algum tipo de energia externa e converter em radiação eletromagnética, usualmente na região do UV-Visível-Infravermelho próximo. Esses materiais podem ser excitados por uma diversidade de energias, como: eletromagnética (fotoluminescência), de radiação ionizante (radioluminescência), de feixe de elétrons de alta energia (catodoluminescência), mecânica (triboluminescência), de diferença de potencial (eletroluminescência), de reações químicas em seres vivos (bioluminescência), de reações químicas (quimiluminescência) *etc.* [2]. No caso desse trabalho o fenômeno mais estudado nos materiais foi a fotoluminescência que consiste na excitação do sistema por absorção de fótons.

Os materiais luminescentes apresentam diversas aplicações como: amplificadores para comunicação óptica; tubos de raios catódicos; lâmpadas fluorescentes e de LEDs; telas de aparelhos eletrônicos; *lasers*; cintiladores; painéis de plasma, de contraste em tomografia computadorizada e de microscópios eletrônicos; marcadores luminescentes para bioensaios *etc.* Os materiais luminescentes dopados com íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) apresentam destaque devido suas propriedades espectroscópicas intrínsecas [3-8]. As bandas finas de emissão dos íons terras raras oriundas de transições 4f-4f têm caráter atômico e possibilitam a aplicação como marcadores ópticos, por exemplo, em sistemas biológicos e até em cédulas monetárias. Os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} emitem na região do vermelho, verde e azul,

respectivamente, dessa forma podem ser aplicados em telas de aparelhos eletrônicos. As bandas largas de emissão oriunda da transição interconfiguracional 4f-5d do íon Ce^{3+} na matriz hospedeira $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ torna este material um dos mais aplicado em LEDs brancos para iluminação de estado-sólido [9]. Ademais, a elevada densidade eletrônica dos íons terras raras tornam esse grupo muito interessante para aplicações em cintiladores [10,11].

Na última década, os íons terras raras ($\text{TR}^{2+/3+/IV}$) também vem sendo amplamente aplicados na área de luminescência persistente. Materiais com luminescência persistente emitem radiação, usualmente na região do UV-Vis-NIR, variando o tempo de duração desde segundos até horas, após a remoção da fonte de excitação (luz ambiente e solar, radiação UV, feixe de elétrons, feixe de plasma, raios X, raios γ *etc.*) [12]. Os materiais que apresentam luminescência persistente são aplicados em sinalização de emergência, tintas, detectores de radiação, sensores de temperatura e pressão, marcadores para ensaios biológicos *etc.* [10,13-16].

Apesar dos avanços em aplicações de materiais com luminescência persistente, o mecanismo envolvendo o fenômeno não é totalmente esclarecido. Embora haja divergências nos mecanismos propostos, é consenso que o armazenamento da energia envolvida no processo ocorre nos defeitos eletrônicos da matriz. Além do mais, a maioria dos estudos sobre o mecanismo da luminescência persistente é voltado para compostos dopados com o íon európio divalente (Eu^{2+}) como centro emissor. Por outro lado, o mecanismo da luminescência persistente em materiais dopados com metais de transição (Ti^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{2+}) ou terras raras trivalentes (TR^{3+}) como centro emissor, ainda são escassos ou qualitativos [16-28].

Os 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 neste trabalho exibem de moderada à elevada luminescência persistente [29-31]. Além disso, a matriz de óxido de lutécio possui um alto poder de freamento para radiação ionizante. O alto poder de freamento é devido à elevada densidade do material ($9,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Portanto, esses fósforos são adequados para aplicações em cintiladores e telas de intensificação de raios X [31-33]. As

desvantagens dos materiais apresentando luminescência persistente a base de Lu_2O_3 é seu alto custo, bem como a preparação *via* método cerâmico devido à necessidade de elevadas temperaturas ($\sim 1700^\circ\text{C}$) e alto vácuo ou em atmosfera redutora de H_2 [29-31].

Dentre os métodos de preparação dos materiais luminescência, o método cerâmico é ainda o mais utilizado. Este método de síntese consiste na mistura física dos reagentes na forma de pó, trituração e aquecimento por longos períodos em temperaturas elevadas, para que haja a difusão dos íons ativadores pela matriz. O processo de aquecimento torna o método lento e custoso, além de, apresentar dificuldades de monitoramento do progresso de reação e controle de homogeneidade do produto [34]. Dessa forma, é necessário o desenvolvimento de métodos alternativos para a obtenção destes materiais em condições de reação mais brandas e que ofereçam a possibilidade de melhorar as propriedades dos materiais. Como exemplo, podem ser utilizados os métodos sol-gel [35], Pechini [36], coprecipitação [34], combustão [37] ou de estado-sólido assistido por micro-ondas (*Microwave-Assisted Solid-State Synthesis* - MASS) visando a obtenção de materiais com melhores características ópticas, estruturais e morfológicas. O método MASS apresenta vantagens como curto período de processamento, aquecimento dielétrico seletivo, economia energética e o uso de equipamentos de baixo custo, por exemplo, forno de micro-ondas doméstico [38,39].

O objetivo principal deste trabalho foi de preparar os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ; ou Tb,Ca^{2+}) que apresentam o fenômeno da luminescência persistente utilizando o novo método de síntese chamado de “método de estado-sólido assistido por micro-ondas” (MASS). As propriedades dos materiais, tais como, pureza de fase, cristalinidade, morfologia das partículas e luminescência persistente foram investigadas e comparadas com os materiais obtidos também pelo método cerâmico. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman, difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), *X-ray*

absorption near edge structure (XANES), *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS), espectroscopia de fotoluminescência estimulada por raios X utilizando radiação síncrotron (XEOL), espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Visível, espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-UV vácuo e termoluminescência (TL). Por fim, os mecanismos quantitativos da luminescência persistente de todos materiais foram propostos baseados nas medidas espectroscópicas realizadas.

1.1. Fenômeno da luminescência em materiais

Em geral, os materiais luminescentes são constituídos de semicondutores ou isolantes. O que define um material ser isolante, semicondutor ou condutor é a energia de *band gap* (E_g). Essa energia refere-se a diferença entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução, que são compostas pelos orbitais moleculares da matriz hospedeira (ânions e cátions, respectivamente). Um material condutor tem energia de *band gap* na faixa de $\sim 0\text{--}0,3\text{ eV}$, os semicondutores entre $\sim 0,3\text{--}5,0\text{ eV}$ e os materiais isolantes maior que $\sim 5,0\text{ eV}$ (Figura 1.1). Vale ressaltar, que a banda de valência de um material é constituída por orbitais ocupados por elétrons e banda de condução de orbitais desocupados. Dessa maneira, a banda de valência e a de condução tem afinidade por buracos e elétrons, respectivamente [40,41].

Figura 1.1. Esquema da energia de *band gap*, bandas de valência e condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes.

O *band gap* pode ser determinado por diversas maneiras, dentre elas por espectros de absorção, excitação ou reflectância difusa. Quando a radiação com energia maior que o *band gap* de um material incide sobre ele, um elétron é promovido da banda de valência para banda de condução. Dessa forma, a detecção pode ser obtida a partir dos espectros de absorção ou reflectância difusa [42]. Quando o material emite radiação e a energia de excitação do *band gap* é transferida para o íon ativador é possível determinar essa energia por meio dos espectros de excitação. Dependendo da energia de *band gap* é possível utilizar uma ampla faixa espectral que varia do UV-Vis-NIR, entretanto, se o *band gap* apresentar maior energia os espectros são registrados na faixa do UV-UV vácuo [43].

A emissão característica de um material luminescente é observada devido às transições eletrônicas geradas por defeitos intrínsecos da matriz ou transições eletrônicas do íon dopante [4,10,44]. Em materiais que apresentam emissões por defeitos intrínsecos (Figura 1.2 a), o fenômeno da luminescência ocorre nas seguintes etapas: 1) absorção de energia capaz de promover o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) da matriz; 2) o elétron decai para níveis de defeitos próximos a base da BC e o buraco é promovido para níveis de defeitos próximos ao topo da BV e 3) ocorre a emissão radiativa por meio da recombinação dos elétrons e buracos [10,44]. A Figura 1.2 (b) ilustra a transferência de energia da matriz hospedeira (H) para os defeitos intrínsecos da matriz hospedeira (D).

Para os fósforos que apresentam emissão oriundo de um íon dopante ativador, o mecanismo de luminescência pode ocorrer de três formas: envolvendo apenas o íon ativador (Figura 1.3), a matriz hospedeira e o íon ativador (Figura 1.4), ou o íon sensibilizador e o íon ativador (Figura 1.5). Vale lembrar que íons sensibilizadores são extrínsecos à matriz e atuam absorvendo energia e transferindo para o íon ativador afim de aumentar a eficiência da luminescência. As principais espécies ativadoras são: íons terras raras (ex.: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , $\text{Eu}^{2+/3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) ou metais do bloco d (ex: $\text{Mn}^{2+/IV}$, Cr^{3+} , Ti^{3+} etc.) [4,10,44].

Figura 1.2. Esquema do mecanismo da luminescência de defeitos intrínsecos: (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) decaimento do elétron e promoção do buraco para defeitos; (3) recombinação e emissão do material luminescente (a). Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão de defeitos (b).

A Figura 1.3 (a) representa o mecanismo de emissão de materiais dopados envolvendo apenas o íon ativador. Neste mecanismo: 1) o íon ativador é excitado e 2) pode ocorrer decaimentos não radiativos até a emissão radiativa deste íon. A Figura 1.3 (b) ilustra a absorção e emissão do íon ativador (A) na matriz hospedeira (H) [4,44].

Figura 1.3. Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (1) absorção de energia pelo íon ativador; (2) decaimento radiativo gerando emissão (a). Excitação do íon ativador e emissão (b).

O mecanismo envolvendo a matriz hospedeira e o íon ativador ([Figura 1.4 a](#)) ocorre devido:

1) a excitação da matriz gerando um par elétron-buraco, 2) a transferência do elétron e do buraco para o íon ativador e 3) a recombinação gerando a emissão radiativa. A [Figura 1.4 \(b\)](#) ilustra a absorção da matriz hospedeira (H), transferência de carga (T.C.) e emissão do íon ativador (A) [18].

Vale ressaltar que no mecanismo envolvendo a matriz hospedeira e o íon ativador também pode haver possibilidade da excitação da matriz, em seguida seu decaimento não radiativo transferindo energia para o íon ativador, o qual é excitado e emite radiação ao decair para estados de menor energia [21].

Figura 1.4. Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) transferência de carga para o íon ativador; (3) decaimento radiativo gerando emissão (a). Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão do íon ativador (b).

No caso do mecanismo envolvendo a matriz dopada com um íon ativador e um íon sensibilizador ([Figura 1.5 a](#)) ocorre: 1) a excitação do íon sensibilizador, 2) a transferência de energia do íon sensibilizador para o íon ativador que então é promovido para um estado excitado e 3) decaimento radiativo do íon ativador. A [Figura 1.5 \(b\)](#) ilustra a absorção de energia pelo

íon sensibilizador (S), transferência de energia (T.E.) e, portanto, emissão do íon ativador (A) [4,44].

Figura 1.5. Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (1) absorção de energia pelo íon sensibilizador; (2) transferência de energia para o íon ativador; (3) decaimento radiativo gerando emissão (a). Excitação do íon sensibilizador, transferência de energia e emissão do íon ativador (b).

1.1.1. Defeitos em sólidos cristalinos

Em um cristal perfeito, todos os átomos estão em repouso em suas posições específicas na estrutura. Este cristal pode ser obtido apenas no zero absoluto (0 K), em todas as temperaturas reais os cristais são imperfeitos. Os átomos vibram, o que pode ser considerado como uma forma de defeito, mas também um número de átomos sempre é perdido em sua formação. Em alguns cristais, o número de defeitos pode ser muito pequeno, enquanto em outros, essa quantidade pode ser elevada. Em cristais densamente defeituosos, a questão é considerar os defeitos como constituintes fundamentais da rede cristalina ao invés de uma imperfeição na estrutura de um modelo ideal [34,40,41].

Existem vários tipos de defeitos em materiais, entretanto, neste trabalho serão abordados os defeitos pontuais (vacâncias, átomos substitucionais e intersticiais) e eletrônicos (elétrons e buracos). Vale ressaltar que a notação utilizada para descrição dos defeitos foi a *notação de*

Kröger-Vink [40,45]. Será denominado *sítio* a posição ocupada por cátions e ânions da rede cristalina. Dessa forma, define-se a notação E_S^C como:

- E corresponde à espécie que pode ser um átomo, uma vacância (V), um elétron (e^-) ou um buraco (h^+). Uma vacância consiste em um sítio vazio que era originalmente preenchido com algum átomo, um buraco é a ausência de um elétron gerando uma carga positiva;
- S relaciona-se ao sítio ocupado pela espécie. Na ocupação intersticial utiliza-se o símbolo i ;
- C corresponde à diferença de carga do sítio original em relação à espécie atual. Para indicar carga relativa zero utiliza-se uma cruz ($\times$), para uma carga negativa utiliza-se uma apóstrofe ($'$) e para uma positiva um ponto ($\bullet$).

Defeitos pontuais podem ser divididos em duas categorias principais: os defeitos intrínsecos, que são parte integrante do cristal em questão sem alterar a composição global do material; e os defeitos extrínsecos, que são criados quando um átomo externo ou dopante é inserido na rede cristalina. Os defeitos intrínsecos são termodinamicamente ativados e podem ser do tipo Frenkel e Schottky. Nos defeitos Frenkel (Figura 1.6 a), um átomo desloca do seu local original para uma posição intersticial na rede do material. Para um sólido com estequiometria 1 : 1 (cátion : ânion), o defeito Schottky consiste em um par de vacâncias, sendo uma gerada pelo cátion e outra pelo ânion [34,40,41]. Na Figura 1.6 está ilustrado os defeitos de Frenkel (a) e de Schottky (b) para estrutura cristalina de NaCl. No caso do defeito de Frenkel formado na estrutura de NaCl, o Na^+ está em um interstício ($\text{Na}_i^\bullet$) deixando uma vacância em sua posição original com carga relativa negativa (V_{Na}'). O par de defeitos Schottky formados num cristal de NaCl contém uma vacância de Na^+ (com carga relativa negativa, V_{Na}') e uma vacância de Cl^- (com carga relativa positiva, $V_{\text{Cl}}^\bullet$) [40].

Figura 1.6. Ilustração dos defeitos de Frenkel (a) e Schottky (b) na rede cristalina do NaCl.

Defeitos também podem ocorrer devido ao efeito de dopagem denominados defeitos extrínsecos. Quando os íons dopantes possuem a mesma valência dos íons substituídos, não há formação de defeitos pontuais ou eletrônicos. Por exemplo, quando o sistema NaCl é dopado com LiF, gera-se (Equação 1.1): o Li⁺ em um sítio de Na⁺ com carga relativa nula (Li_{Na}^x) e o íon F⁻ em um sítio de Cl⁻ também com carga relativa nula (F_{Cl}^x).

Em contrapartida, quando os íons dopantes têm cargas diferentes dos sítios que eles estão substituindo, é necessário que haja compensação de carga afim do sistema manter sua neutralidade. Por exemplo, quando o NaCl é dopado com CaCl₂ é necessário que ocorra compensação de carga, pois o cátion da matriz hospedeira tem carga +1 e o cátion do sal dopante carga +2 (Equações 1.2 e 1.3). A primeira possibilidade é a entrada de um íon Ca²⁺ em um sítio de Na⁺ com uma carga relativa positiva (Ca_{Na}[•]) e a entrada de um Cl⁻ no interstício do material (Cl_i⁻). Outra maneira é a entrada de um íon Ca²⁺ em um sítio de Na⁺ com uma carga relativa positiva (Ca_{Na}[•]) e a formação de uma vacância em outro sítio de Na⁺ (V_{Na}[']). Vale ressaltar que a

probabilidade de formação de vacância de Na^+ é maior porque o íon Cl^- tem um raio elevado, dificultando sua entrada em um interstício.

Visto a importância do estudo de íons dopantes em materiais luminescentes, a *Lei de Vegard* também deve ser levada em conta para obtenção de soluções sólidas [46]. Em primeiro lugar, os íons dopantes devem ter mesma carga em relação aos íons substituídos. Os íons dopantes devem ter raios semelhantes aos íons substituídos, podendo variar até 15 %. Além do mais, as estruturas dos precursores devem ser similares. Quando estas regras não são seguidas, a substituição é limitada e outros fatores devem ser considerados no sistema. No caso de dopantes com raio iônico muito diferentes aos dos sítios que irão ocupar, a consequência dessa dopagem pode ser a segregação de fases cristalinas no material. Portanto, para a dopagem de um íon com carga diferente do íon substituído é necessário que haja compensação de carga para manter a neutralidade do sistema. É importante mencionar que defeitos gerados devido a compensação de carga podem influenciar em emissões oriundas de defeitos na matriz hospedeira ou no armazenamento de energia da luminescência persistente.

1.2. Terras raras

As terras raras (TR) referem-se à 17 elementos da tabela periódica que incluem o escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La) e os elementos do bloco f (Ce–Lu). A palavra “terras” advém de “óxidos”, no qual foi a primeira forma extraída desses elementos por volta dos séculos XVIII e XIX. Neste período as línguas mais utilizadas na ciência eram o francês e alemão, onde o termo “óxido” tinham o mesmo significado de “terra” (“*terre*” e “*Erde*”, respectivamente). Atualmente, os minerais de TR mais comuns encontrados na natureza são a bastinasita

(TRFCO₃) e monazita (TRPO₄) que compõem 70 e 20 % dos minerais encontrados na crosta terrestre, respectivamente [15,47].

O nome “raras” não é coerente porque o elemento desta série menos abundante, túlio (Tm), é encontrado em maior quantidade que o ouro, a prata, a platina, o selênio, entre outros. Com exceção do elemento radioativo promécio (Pm), que não ocorre na natureza e pode ser recuperado a partir de rejeitos nucleares. Portanto, o termo “raras” refere-se à dificuldade de separação dos elementos TR a partir de seus minerais. Isto é causado pelas propriedades químicas desses elementos que são muito semelhantes [15,47].

O estado de oxidação predominante dos íons terras raras é o estado trivalente (Tabela 1.1), onde a configuração eletrônica é representada por [Xe]4f^N (N: 0–14; para La³⁺–Lu³⁺) com exceção do Y³⁺ ([Kr]) e Sc³⁺ ([Ar]). Entretanto, outros estados de oxidação também podem ser encontrados como divalente (Sm²⁺, Eu²⁺, Tm²⁺ e Yb²⁺) e tetravalente (Ce^{IV}, Pr^{IV} e Tb^{IV}) decorrente principalmente da estabilização da subcamada 4f^N vazia, semipreenchida ou completa [11,15,48].

As energias de ionização desse grupo explicam a estabilidade de determinados íons em estados de oxidação diferentes do trivalente (Figura 1.7). As duas primeiras energias de ionização, quando os íons metálicos passam para o estado +2 (TR⁰→TR⁺→TR²⁺), praticamente não variam em todos elementos do grupo. Para a terceira e a quarta energias de ionização (TR²⁺→TR³⁺ e TR³⁺→TR⁴⁺) ocorre um aumento natural durante o período, decorrente do aumento da carga nuclear efetiva e uma maior atração dos elétrons pelo núcleo do material. No entanto, é possível observar na terceira energia de ionização quebras nessa tendência, comprovando a estabilização dos íons La³⁺ (4f⁰), Eu²⁺ (4f⁷), Gd³⁺ (4f⁷), Yb²⁺ (4f¹⁴) e Lu³⁺ (4f¹⁴) com camadas vazias, semipreenchidas e completas. Vale ressaltar que os íons divalentes Sm²⁺ (4f⁶) e Tm²⁺ (4f¹³) também são estáveis em determinados sistemas, como é possível observar pelos elevados valores da terceira energia de ionização [11,15,48].

Tabela 1.1. Configuração eletrônica para TR^0 e TR^{3+} , para os principais TR^{2+} e TR^{IV} , bem como, o raio iônico dos TR^{3+} [48-50].

TR	Configuração eletrônica TR^0	Configuração eletrônica TR^{2+}	Configuração eletrônica TR^{3+}	Configuração eletrônica TR^{IV}	Raio TR^{3+} em NC: 6 / Å
^{21}Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	-	$[\text{Ar}]3d^0$	-	0,745
^{39}Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	-	$[\text{Kr}]4d^0$	-	0,900
^{57}La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^0$	-	1,032
^{58}Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]4f^0$	1,010
^{59}Pr	$[\text{Xe}]4f^25d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	0,990
^{60}Nd	$[\text{Xe}]4f^35d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^3$	-	0,983
^{61}Pm	$[\text{Xe}]4f^45d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^4$	-	0,970
^{62}Sm	$[\text{Xe}]4f^55d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	-	0,958
^{63}Eu	$[\text{Xe}]4f^65d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	-	0,947
^{64}Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^7$	-	0,938
^{65}Tb	$[\text{Xe}]4f^85d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^7$	0,923
^{66}Dy	$[\text{Xe}]4f^95d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^9$	-	0,912
^{67}Ho	$[\text{Xe}]4f^{10}5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^{10}$	-	0,901
^{68}Er	$[\text{Xe}]4f^{11}5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^{11}$	-	0,890
^{69}Tm	$[\text{Xe}]4f^{12}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	-	0,880
^{70}Yb	$[\text{Xe}]4f^{13}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	-	0,868
^{71}Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^{14}$	-	0,861

Por outro lado, na quarta energia de ionização ocorre uma quebra similar na tendência do período indicando estabilidade superior dos íons La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} com camadas vazia, semipreenchida e completa, respectivamente. Já os íons tetravalentes Ce^{IV} ($4f^0$), Pr^{IV} ($4f^1$) e Tb^{IV} ($4f^7$) possuem menores energias de ionização, sendo consideravelmente estáveis, devido aos íons Ce^{IV} e Tb^{IV} possuírem as subcamadas 4f vazia e semipreenchida, respectivamente. De maneira geral, os óxidos desses elementos são encontrados comercialmente nas formas tetravalente (CeO_2) ou mista (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) [11,15,48].

Figura 1.7. Quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras [48].

Uma das principais propriedades observadas nos íons terras raras é a *contração lantanídica* (Tabela 1.1) que consiste na progressiva diminuição dos raios iônicos do La^{3+} até o Lu^{3+} . O efeito da contração é tão considerável na série que o raio iônico do ítrio se encontra entre o do hólmio e do disprósio. Além do mais, o raio do elemento escândio fica em torno de 15 % menor em relação ao lutécio. A *contração lantanídica* do La^{3+} ao Lu^{3+} é em torno de 17, 16 e 15 % para os números de coordenação 6, 8 e 9, respectivamente, que ocorre em virtude do aumento da carga nuclear efetiva e ao efeito da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f [15,48].

Os elétrons $4f^N$ são blindados pelas subcamadas externas $5s^2$ e $5p^6$ que estão totalmente preenchidas (Figura 1.8). Dessa forma, a sobreposição dos orbitais 4f com os orbitais dos ligantes é pequena levando a baixa interação dos elétrons 4f com o ambiente químico. Isto

confere um forte caráter iônico aos sistemas contendo íons TR^{3+} formando ligações não direcionais [15,48].

Figura 1.8. Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p do Pr^{3+} (Adaptado da ref. [11]).

1.2.1. Espectroscopia eletrônica dos íons terras raras

As propriedades espectroscópicas dos íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) estão associadas principalmente com as transições intraconfiguracionais $4f^N$. Como mencionado, a configuração eletrônica dos íons TR^{3+} são $[\text{Xe}]4f^N$ (exceto para Sc^{3+} e Y^{3+}) e com aumento do número atômico durante a série é acrescentado elétrons na subcamada 4f. O fato dos orbitais 4f serem protegidos do ambiente químico pelos orbitais externos $5s^2$ e $5p^6$ causa, em geral, uma baixa influência do campo ligante em torno do íon terra rara (Figura 1.8). Portanto, estas características conferem um caráter atômico às transições $4f^N$ - $4f^N$ dos íons TR^{3+} levando a bandas de absorção e emissão finas. Na Figura 1.9 é possível observar um menor valor do desdobramento ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) gerado pelo campo ligante (H_{CL}) em comparação com a magnitude

dos efeitos das interações de configuração eletrônica ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), de repulsão intereletrônica ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e de spin-orbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) constituinte do próprio íon TR^{3+} livre ($H_{\text{conf.}} + H_{\text{RE}} + H_{\text{SO}}$). Dessa forma, a interpretação geral dos dados espectrais de absorção, excitação e emissão são facilitadas e os íons TR^{3+} acabam apresentando cores de emissão características (Figura 1.10) [11,15,48].

Figura 1.9. Desdobramento dos níveis de um íon TR^{3+} gerados pela configuração eletrônica ($H_{\text{conf.}}$), repulsão intereletrônica (H_{RE}), efeito spin-orbita (H_{SO}) e o campo ligante (H_{CL}) [11,15].

De acordo com a *regra de Laporte*, as transições interconfiguracionais entre estados de paridade diferente são permitidas por dipolo elétrico ($\Delta\ell = \pm 1$). Dessa maneira, as transições $4f^N-4f^N$ são proibidas por essa regra de seleção ($\Delta\ell = 0$). As consequências dessa proibição são baixas intensidades de absorção e emissão, bem como, tempos de vida de emissão relativamente longos (na ordem de ms). No entanto, a *regra de Laporte* pode ser relaxada, por exemplo, pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado que consiste na mistura de configurações de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d$) e só ocorre em sítios que não apresentam centro de inversão [51].

Figura 1.10. Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr [52,53].

Dentre os íons terras raras, o Eu^{3+} tem um destaque no estudo espectroscópico devido atuar como uma sonda local. De acordo com a estrutura de seus níveis de energia, o principal nível emissor é o $^5\text{D}_0$, não degenerado, que decai para os níveis $^7\text{F}_J$ (J : 0-6) de menor energia. Portanto, os desdobramentos observados nas bandas de emissão provenientes do nível $^5\text{D}_0$ são oriundos somente dos níveis $^7\text{F}_J$, o que facilita a interpretação dos espectros [3,51,54-56].

Cada uma das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ apresentam comportamentos singulares devido às regras de seleção e aos mecanismos de dipolo, proporcionando a obtenção de diferentes informações sobre o sítio de simetria no qual os íons Eu^{3+} estão inseridos. Por exemplo, os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$

são não degenerados, o que possibilita inferir o número de sítios do íon Eu^{3+} baseado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é permitida por dipolo magnético e tem intensidade pouco sensível ao ambiente químico, pode atuar como uma referência. Por outro lado, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é permitida por dipolo elétrico forçado e hipersensível ao ambiente químico, consequentemente é totalmente suprimida em compostos que apresentam sítios com centro de inversão. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ também é observada nos espectros e é sensível ao ambiente químico. Contudo, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,5,6}$ apresentam intensidade muito baixa e não são muito utilizadas para estudos de simetria local [54-56].

Além das emissões oriundas do nível $^5\text{D}_0$, o íon Eu^{3+} também pode apresentar transições provenientes de níveis mais energéticos como $^5\text{D}_{1-3}$. Na grande maioria dos materiais dopados com Eu^{3+} , as transições oriundas desses níveis são suprimidas por decaimentos não radiativos. No entanto, em materiais com baixa energia de fônon as transições $^5\text{D}_{1-3} \rightarrow ^7\text{F}_j$ podem ser observadas mesmo a temperatura ambiente [57,58].

As transições interconfiguracionais $4f^{N-1}-5d^1$ também são observadas na região do UV-Vis em materiais contendo íons terras raras divalentes (ex.: Eu^{2+} e Yb^{2+}) ou íons TR^{3+} com maior tendência a oxidar (Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+}). Diferente das transições $4f^N-4f^N$, as transições $4f^{N-1}-5d^1$ são permitidas pela regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$). Portanto, possuem elevada intensidade de absorção e emissão, bem como, tempos de vida curtos de μs (ex.: Eu^{2+} e Tb^{3+}) a ns (ex.: Ce^{3+}). Além disso, essas transições envolvem orbitais externos (5d) que são fortemente influenciadas pela interação do campo ligante. Dessa forma, as bandas $4f^{N-1}-5d^1$ são bastante largas devido ao acoplamento vibrônico e apresenta um grande efeito nefelauxético [4].

Nos materiais contendo íons terras raras também é comum observar transições de transferência de carga ligante-metal (*Ligand to Metal Charge Transfer* - LMCT) em especial íons que tem afinidade por elétrons como: Eu^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{IV} e Tb^{IV} [4]. A LMCT é descrita como uma transição eletrônica a partir de estados com caráter essencialmente do ligante para estados

localizados no íon metálico. Esse tipo de transição é interconfiguracional, em vista disso suas bandas são largas e com alta intensidade. Neste caso, os principais fatores que afetam esta transição são: a distância entre o íon metálico e o ligante, a eletronegatividade do ligante e a eletroafinidade do íon metálico [4,59,60].

A banda LMCT desloca para menores energias quanto maior o comprimento de ligação. Em outras palavras é necessário gastar mais energia para remover um elétron do ligante quando a distância se torna menor. O aumento da eletronegatividade do ligante desloca a banda LMCT para maior energia, devido à maior dificuldade da transferência de carga para o íon metálico quando o ligante é mais eletronegativo. Já eletroafinidade do íon metálico tem o efeito inverso, o seu aumento desloca a banda LMCT para menor energia, em razão da facilidade de acomodação de cargas negativas [4,59,60].

Apesar dos níveis do estado fundamental dos íons terras raras serem representados muitas vezes como possuindo mesma energia relativa, como ilustrado na Figura 1.10, as posições desses níveis de energia do estado fundamental são diferentes em relação ao *band gap* da matriz hospedeira (Figura 1.11). Como os elétrons $4f^N$ são blindados do ambiente químico, a variação entre os níveis fundamentais dos íons terras raras é determinada pelas propriedades intrínsecas de cada elemento. A pequena influência do campo ligante faz com que a posição das bandas nos espectros dos íons terras raras não desloca para diferentes matrizes. Portanto, padrões do tipo *zigzag* são observados ao longo da série dos íons terras raras nos estados divalente e trivalente (Figura 1.11), semelhante ao inverso das curvas de energias de ionização $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ e $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$ [61].

Em contrapartida, os elétrons 5d sofrem uma grande influência do campo ligante. A interação entre um mesmo ligante e os elétrons 5d dos íons $TR^{2+/3+}$ (TR: La ao Lu) é muito semelhante, logo os primeiros níveis de energia 5d praticamente não variam ao longo da série lantanídica (Figura 1.11) [61]. Vale ressaltar, que os níveis do estado fundamental dos íons

TR^{3+} possuem menor energia que os dos TR^{2+} . Portanto, a ordem crescente de energia observada para os estados fundamentais em diferentes estados de oxidação é: $\text{TR}^{4+} < \text{TR}^{3+} < \text{TR}^{2+} < \text{TR}^{+}$. Isto explica a instabilidade dos íons terras raras monovalentes, já que seus níveis se encontram dentro da banda de condução e ao excitar ocorre imediatamente a autoionização.

Figura 1.11. Posições dos níveis 4f e dos primeiros níveis 5d dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ (TR: La-Lu) em uma matriz hospedeira (adaptado da ref. [62]).

O conhecimento da localização dos níveis de energia dos íons TR em relação ao *band gap* da matriz hospedeira é de fundamental importância para desenvolvimento de materiais luminescentes. Esse estudo propicia o entendimento dos mecanismos de armadilhamento e transporte de cargas em cintiladores, materiais com luminescência persistente, fósforos de armazenamento, memórias ópticas *etc.* Por exemplo, um material dopado com TR só apresentará emissão se o nível emissor não estiver localizado dentro da BC [63,64].

Existem várias formas para determinar as posições dos níveis eletrônicos dos íons TR em relação às bandas da matriz hospedeira [65-68], entretanto, o método utilizado nesse trabalho é baseado na análise dos espectros de excitação contendo as transições relativas a LMCT e $4f^{N-1}5d^1$ [64,69]. No caso do estado LMCT, um elétron da banda de valência da matriz é transferido para o íon TR^{3+} formando um íon TR^{2+} ou um par $TR^{3+}-e^-$. De maneira geral, a energia LMCT da matriz contendo o íon TR^{3+} consiste na diferença entre a banda de valência e o nível fundamental do íon TR^{2+} correspondente, ilustrado pela seta preta na Figura 1.12 (a).

Figura 1.12. Posição dos níveis de energia fundamentais dos íons TR^{2+} e a transição LMCT do íon Eu^{3+} (a). Posição dos primeiros níveis de energia 4f e 5d dos íons $TR^{2+/3+}$, bem como, transições $4f^{N-1}5d^1$ do Tb^{3+} e Eu^{2+} (b).

Em geral, para localizar a posição dos níveis 5d dos íons $TR^{2+/3+}$ em relação ao *band gap* da matriz hospedeira, é necessário conhecer previamente a posição do nível fundamental 4f. Em seguida, por meio da atribuição das bandas $4f^{N-1}5d^1$ nos espectros é possível localizar os níveis 5d e determinar o diagrama de energia considerando o *band gap* da matriz, ilustrados pelas setas azul e vermelha na Figura 1.12 (b). Informações mais detalhadas sobre os diagramas de energia serão discutidos no Capítulo 5.

1.3. Fenômeno da luminescência persistente

A luminescência persistente é um fenômeno onde um material emite radiação na faixa UV-Vis-NIR de segundos a horas depois de cessada a fonte de excitação. A forma de irradiação utilizada pode ser luz ambiente, solar, radiação UV, feixe de elétrons, feixe de plasma, raios X, raios γ *etc.* [12]. Normalmente a luminescência persistente é erroneamente confundida com a fosforescência devido ao longo tempo de emissão, no entanto, tratam-se de fenômenos distintos. A fosforescência, que ocorre de maneira geral em compostos orgânicos, é causada por transições proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$) de um estado tripleto (T) excitado para um estado singleto (S) de menor energia. Por outro lado, a longa duração da luminescência persistente se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas (*traps*), sendo liberada por energia térmica disponível. Dessa forma, o processo da luminescência persistente tem uma dependência direta da temperatura. A técnica de termoluminescência, medição da emissão de um material em função de seu aquecimento, é utilizada como um método para determinar os níveis e densidades de armadilhas geradas pelos defeitos em um material, que é de grande importância para elucidar o mecanismo da luminescência persistente [15,70].

A luminescência persistente é um caso especial de luminescência termoestimulada que resulta no armazenamento de energia em armadilhas intrínsecas ou naqueles intencionalmente introduzidas. A natureza e origem das armadilhas ainda não são claras, mas podem ser resultado dos métodos de preparação, dopagem com íons aliovalentes (estado de oxidação diferente do sítio inserido) e das distorções ou dos defeitos na rede cristalina. A descrição detalhada dos defeitos ainda não está bem elucidada, contudo, eles apresentam um papel importante como centros emissões ou gerador de armadilhas [15,70].

O fenômeno da luminescência persistente é conhecido há mais de 1000 anos em materiais naturais documentado em pinturas chinesas antigas. No entanto, o primeiro material que exibiu a luminescência persistente foi preparado pelo sapateiro Vincenzo Cascariolo e documentado

por Fortunio Licetus em 1640 [1]. Este material foi nomeado como pedra de Bolonha e atualmente é conhecido que este composto é o produto da redução do BaSO_4 (barita) formando BaS. Hölsä e colaboradores [71] desvendaram o mecanismo da luminescência persistente da pedra de Bolonha e mostraram que a emissão observada é atribuída às transições eletrônicas $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$ de impurezas de Cu^+ presentes no BaS.

A descoberta de novos materiais apresentando luminescência persistente, em meados da década de 1990, criou um novo marco de desempenho para emissão no visível. O primeiro material desse grupo foi o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ que exibe luminescência persistente por aproximadamente 24 h [17]. Desde então, o estudo desses materiais tem focado principalmente o íon Eu^{2+} como ativador e os aluminatos ou silicatos como matrizes hospedeiras (por exemplo, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ [18], $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [72], e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [73]). É notado na literatura que a maioria dos materiais com luminescência persistente são dopados com o íon Eu^{2+} , porém, materiais dopados com outros íons ativadores também podem ser encontrados, como metais do bloco d (Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}) e terras raras trivalentes (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) [16-28].

Atualmente, materiais apresentando luminescência persistente já são comercializados e amplamente utilizados como materiais de visão noturna em sinalização de segurança e rotas de emergência, bem como, em sinalização de trânsito [71]. Outras aplicações promissoras de materiais com luminescência persistente incluem detecção de radiação, sensores de danos estruturais, diagnósticos médicos, mídia de memória óptica, marcadores de identificação, sondas ópticas para bioimageamento *in vivo* e sensibilizadores em células solares [10,13-16].

Embora exista uma variedade de aplicações para os materiais apresentando luminescência persistente, o mecanismo envolvendo esse fenômeno ainda não foi totalmente elucidado. No entanto, já é consenso que o armazenamento da energia envolvida no processo de emissão ocorre nos defeitos do material. Vale ressaltar, que a maior parte dos estudos sobre o mecanismo

da luminescência persistente envolve o íon ativador Eu^{2+} , já para o restante dos centros emissões esse estudo é escasso ou qualitativo.

1.3.1. Mecanismos do fenômeno da luminescência persistente

A descoberta das propriedades de luminescência persistente no $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ também marcou o início do desenvolvimento dos mecanismos para entendimento deste fenômeno [17]. Até então, poucas pesquisas tinham sido feitas sobre o tema. Já era consenso que depois da excitação, portadores de carga (elétrons ou buracos) podem ser armadilhados por níveis discretos presentes entre a BV e BC. Além disso, os portadores de carga são liberados gradualmente das armadilhas para os íons ativadores que decaíam emitindo radiação. Apesar de simples e altamente qualitativos os mecanismos já forneciam um embasamento para futuros mecanismos propostos. Portanto, desde 1996 diferentes mecanismos vêm sendo sugeridos, como modelos conceituais básicos até sistemas mais complexos [21].

No trabalho que descreveu a descoberta do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, Matsuzawa e colaboradores [17] sugeriram um mecanismo para a origem da luminescência persistente observada (Figura 1.13). Neste modelo, os buracos são considerados os principais transportadores de carga. O processo da luminescência persistente inicia quando um íon Eu^{2+} é excitado por um fóton incidente. Neste trabalho é reportado a possibilidade de um buraco escapar para banda de valência, formando um íon monovalente Eu^+ . O buraco é armadilhado por um íon Dy^{3+} criando assim um íon tetravalente Dy^{IV} . Em seguida, a energia térmica libera o buraco para a banda de valência e este pode ir para o Eu^+ ocorrendo a recombinação com emissão de radiação.

No entanto, uma das deficiências do mecanismo proposto por Matsuzawa é considerar a presença dos íons európio monovalente e disprósio tetravalente. Deve-se frisar que o íon Eu^+ é extremamente instável e não se formaria apenas por meio da excitação na região do UV. Além do mais, o íon Eu^+ se autoionizaria em razão da sua instabilidade voltando para o estado

divalente [74]. Ademais, a posição dos níveis de energia dos íons Eu^{2+} e Dy^{IV} em relação ao *band gap* da matriz não correspondem à realidade.

Figura 1.13. Mecanismo da luminescência persistente proposto por Matsuzawa e colaboradores para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (adaptado da ref. [17]).

Em 2003, Aitasalo e colaboradores [75] sugeriram um mecanismo para o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Figura 1.14) diferente daquele proposto por Matsuzawa (Figura 1.13). Neste mecanismo os elétrons são excitados diretamente da BV para armadilhas de origem não especificada. Os buracos criados na BV migram para vacâncias de cálcio (V_{Ca}'') e com energia térmica os elétrons passam diretamente para vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). Posteriormente, os elétrons nas $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ se recombinam com os buracos presentes nas V_{Ca}'' gerando energia que é transferida para o íon Eu^{2+} . Por fim, o íon Eu^{2+} é excitado e ao decair emite radiação.

O mecanismo de Aitasalo foi mais aceito do que aquele proposto por Matsuzawa porque foi observado que o material sem a presença do co-dopante Dy^{3+} também apresentava luminescência persistente, evidenciando a importância dos defeitos oriundos da matriz. Neste caso, o íon disprósio trivalente (Dy^{3+}) que atua como co-dopante substitui os íons divalentes (Sr^{2+} ou Ca^{2+}) aumentando a quantidade de vacâncias e, consequentemente, gerando maior

quantidade de defeitos nas matrizes hospedeiras SrAl_2O_4 ou CaAl_2O_4 . Isto explica a elevada intensidade e duração da luminescência persistente quando o material é co-dopado, validando o mecanismo proposto por Aitasalo [75]. Neste caso, o processo de transferência de energia requer a proximidade das vacâncias com o íon ativador e não considera a posição em energia dos íons Eu^{2+} em relação ao *band gap* da matriz.

Figura 1.14. Mecanismo da luminescência persistente proposto por Aitasalo e colaboradores para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (adaptado da ref. [75]).

Em 2005, Dorenbos desenvolveu um mecanismo diferente para aluminatos e silicatos dopados com Eu^{2+} e co-dopados com TR^{3+} (Figura 1.15) [76]. Como no mecanismo de Matsuzawa, os elétrons 4f do Eu^{2+} são excitados para os níveis 5d. Devido à proximidade entre os níveis de energia 5d do európio e a BC, os elétrons excitados podem facilmente ser promovidos para BC. Eventualmente esses elétrons são armadilhados por terras raras trivalentes e formam momentaneamente íons TR^{2+} . A energia térmica pode liberar o elétron armadilhado e se recombinar no íon ativador gerando a emissão radiativa. Um grande avanço desse mecanismo foi a identificação das armadilhas, uma vez que Dorenbos localizou a posição do nível fundamental do Dy^{3+} e observou que era a mesma das armadilhas presentes no material

co-dopado com este íon. No entanto, o processo proposto também não leva em conta a luminescência persistente do material sem co-dopantes [76].

Figura 1.15. Mecanismo da luminescência persistente proposto por Dorenbos para aluminatos e silicatos dopados com Eu^{2+} (adaptado da ref. [76]).

No mesmo ano de 2005, Clabau e colaboradores julgaram necessária uma revisão dos mecanismos existentes na literatura (Figura 1.16) [77]. Em busca de obter informações sobre o estado de oxidação do íon Eu^{2+} , medidas de EPR foram realizadas antes, durante e depois da irradiação do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Eles concluíram que o Eu^{2+} participava do processo de excitação dos elétrons [77], diferente do que foi sugerido por Aitasalo [75].

Baseado no mecanismo proposto por Clabau, não existe migração de elétrons através da BC. O transporte de elétrons entre armadilhas e o íon ativador ocorre de maneira direta. Esta transferência direta requer uma proximidade entre os íons Eu^{2+} e os defeitos da rede cristalina. A proposta foi baseada em medidas de fotocondutividade e termoluminescência, onde na primeira técnica indicava que acima de 250 K não haveria portadores de carga sendo liberados e na segunda indicava que ainda haveria. Além disso, foi observado que o perfil da curva de termoluminescência sem co-dopante era o mesmo com o íon Dy^{3+} , desta forma, concluiu-se

que as armadilhas eram provenientes de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) e os íons Dy^{3+} geravam apenas as vacâncias por compensação de carga [77].

Figura 1.16. Mecanismo da luminescência persistente proposto por Clabau e colaboradores para o material $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (adaptado da ref. [77]).

Atualmente, o mecanismo mais aceito pela comunidade científica foi desenvolvido por Aitasalo e colaboradores em 2006 (Figura 1.17) [18]. Ele incorpora sugestões tanto de Clabau [77] como de Dorenbos [76], em que as armadilhas geradas são de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) através da compensação de carga e níveis dos TR^{2+} (proveniente do co-dopante TR^{3+} utilizado). A descrição do fenômeno proposto para o $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ consiste em um elétron do íon Eu^{2+} sendo excitado do nível fundamental $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) para os níveis $4f^65d^1$ parcialmente sobrepostos com a BC da matriz. Em seguida, o elétron migra para a BC gerando uma espécie Eu^{3+} ou um par $Eu^{2+}-h^+$. As armadilhas capturam o elétron e ocorre liberação de energia térmica. Nesse estado o elétron pode migrar de uma armadilha para a outra com a perda ou ganho de energia térmica. O íon TR^{3+} também pode atuar como armadilha, armazenando um elétron formando o íon TR^{2+} ou o par $TR^{3+}-e^-$. O processo reverso da armadilha para a BC ocorre com ganho de energia térmica disponível no ambiente (kT). O elétron então se recombina com a espécie Eu^{3+} ou o par $Eu^{2+}-h^+$ formando novamente a espécie Eu^{2+} que retorna

para o estado fundamental por meio do decaimento radiativo, produzindo a luminescência persistente [18].

Figura 1.17. Mecanismo da luminescência persistente proposto em 2006 por Aitasalo e colaboradores para o material $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (adaptado da ref. [18]).

Apesar dos mecanismos terem sido desenvolvidos para materiais contendo o íon Eu^{2+} como centro emissor, a ideia geral pode ser extrapolada para diferentes íons terras raras em diferentes matrizes. Consequentemente, este modelo foi utilizado como base para o desenvolvimento dos mecanismos da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}, \text{M}$ (TR, M : $\text{Pr}, \text{Hf}^{\text{IV}}$; $\text{Eu}, \text{Ca}^{2+}$; ou $\text{Tb}, \text{Ca}^{2+}$) obtidos neste trabalho.

1.4. Método de estado-sólido assistido por micro-ondas

O método cerâmico é o processo mais comum utilizado na síntese de materiais em laboratório de pesquisa, bem como, na indústria. Ele encontra aplicações nas indústrias químicas, têxteis e de engenharia para a preparação de uma grande variedade de produtos químicos e/ou alterações físicas. No entanto, é um método lento e de alto custo, além de, apresentar dificuldades de monitoramento do progresso de reação e controle de homogeneidade

do produto. Portanto, no campo da química de materiais o desenvolvimento de novos processos para o preparo de sólidos é de fundamental importância para estabelecer técnicas rápidas e eficientes em termos de energia. Ademais, é mais vantajoso a obtenção de materiais em tempos mais curtos ou produtos com propriedades diferenciadas (morfológicas, estruturais, espectroscópicas *etc.*) [38,78].

Apesar de ser amplamente utilizado, o método cerâmico é lento e ineficiente. Toda a energia térmica necessária para aquecer a amostra tem de passar através da sua superfície, onde ocorre efeitos de radiação, convecção e condução. Isto se deve a baixa penetração da radiação infravermelho para o interior da maioria dos sólidos. O tempo de processamento é então limitado pela taxa do fluxo de calor a partir da superfície para o interior do material e, este fluxo de calor é determinado pelas propriedades físicas da amostra. Calor específico, termocondutividade e densidade são combinados em um parâmetro, a difusividade térmica, o que determina a elevação da temperatura dentro de um material em função do tempo e da profundidade em relação à superfície. A partir da Equação 1.4 pode ser determinada a difusividade térmica α (m s^{-2}) que é proporcional à condutividade térmica k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) e inversamente proporcional à capacidade calorífica volumétrica, expressa como o produto do calor específico C ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) e a densidade do material ρ (kg m^{-3}) [79]:

$$\alpha = \frac{k}{C\rho} \quad (1.4)$$

Não é apenas a natureza da amostra, mas também a do forno usado que afeta a qualidade do processo de aquecimento. Por exemplo, a utilização de fornos grandes podem ser lentos para responder às mudanças de temperatura e necessitam um longo tempo para aquece-los. Isto significa que alterações repentinas na temperatura podem não ser facilmente atingidas e a qualidade das amostras tratadas é frequentemente inferior ao desejado [78].

Um dos métodos de aquecimento alternativo que tem atraído muito interesse e tem sido explorado nas últimas décadas é o método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS). Este método tem sido utilizado de forma muito eficaz para aquecimento de materiais e condução de processos químicos devido à redução significativa do consumo de energia e, portanto, o custo associado à produção. Ademais, o método utilizando radiação de micro-ondas gera materiais com elevada pureza e elevado rendimento do produto. Outras vantagens dessa técnica são: 1) o curto período de processamento devido ao aquecimento interno do material e elevadas taxas de aquecimento; 2) aquecimento dielétrico seletivo podendo gerar materiais com propriedades diferentes aos obtidos no método cerâmico e 3) o uso de equipamentos de baixo custo como fornos de micro-ondas domésticos [38,39].

1.4.1. Histórico do método MASS

O primeiro gerador de radiação micro-ondas foi desenvolvido em 1920 por Hull e logo despertou o interesse acadêmico no assunto [80]. No entanto, apenas na Segunda Guerra Mundial que ele apresentou aplicações reais, que foi em radares para comunicação [81]. Os avanços nas técnicas e componentes durante a guerra levou a um aumento de sua aplicação na década seguinte. No final da década de 1940 foram depositadas várias patentes para aplicações em aquecimento industrial por micro-ondas, em geral na secagem de materiais (ex.: têxteis, pneus e madeira) e processamento de alimentos [82].

Devido as aplicações de radiação de micro-ondas em comunicação e defesa, era necessário a utilização de fornos de micro-ondas em condições específicas que não atrapalhassem as outras aplicações desse tipo de radiação. Em 1946, a *Comissão Federal de Comunicações* dos Estados Unidos da América atribuiu as bandas 915 e 2450 MHz para fornos de micro-ondas, seguindo as preferências indicadas pelas duas empresas fabricantes desses fornos, *GE* e *Raytheon*. Os primeiros fornos de micro-ondas comerciais foram introduzidos no início de 1950 pela

Raytheon visando principalmente restaurantes para aquecer alimentos. Na década de 1960, fornos de micro-ondas domésticos já eram fornecidos para população doméstica [83].

O primeiro grande interesse em micro-ondas do ponto de vista científico experimental é datado de 1954, quando Von Hippel começou a coletar dados dielétricos de vários materiais (inclusive cerâmicos) em diferentes frequências e temperaturas [84]. O primeiro artigo reportando o aquecimento por micro-ondas em pesquisas de química foi publicado no início de 1970 [85]. No entanto, a utilização de micro-ondas cresceu na década de 1980, especificamente em sínteses orgânicas, em consequência do fácil acesso de fornos micro-ondas domésticos e o relato de sínteses orgânicas bem-sucedidas [86]. Hoje em dia, reações em fornos de micro-ondas são amplamente utilizadas em muitos laboratórios de síntese orgânica e inclusive para reações solvotérmicas.

As primeiras investigações relativas a síntese no estado-sólido utilizando radiação de micro-ondas foi por volta de 1960 nos trabalhos de Bennett [87]. No entanto, na década de 1990 que a grande maioria dos estudos experimentais sobre a síntese e processamento de materiais em fornos micro-ondas foram executadas [86,88,89]. Neste período trabalhos de revisão descreviam a técnica e os benefícios que ela oferecia. Por exemplo, uma visão geral sobre o tratamento de materiais utilizando fornos de micro-ondas foi realizada por Clark e Sutton em 1996 [86]. O trabalho descreveu os fundamentos das interações micro-ondas/matéria e como elas influenciam as características de processamento.

Desde então, alguns trabalhos têm sido publicados utilizando o método MASS, como: óxidos, calcogenetos, boretos, carbetos, oxinitretos *etc.* [38]. Apesar dos avanços relatados, o método de estado-sólido assistido por micro-ondas ainda é muito pouco explorado no meio científico e industrial visto as vantagens proporcionadas em relação ao método cerâmico.

1.4.2. Propriedades do método MASS

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas, que compreendem uma fração elétrica e outra magnética que se propaga perpendicularmente uma à outra. Essa radiação pertence à porção do espectro eletromagnético entre as frequências de onda de rádio e de infravermelho. As frequências encontram-se na faixa de 0,3–300 GHz e comprimentos de onda de 0,001–1 m. Vale ressaltar que a energia envolvida é a mesma utilizada em comunicações, televisões, radares e satélites, por isso é necessário evitar interferências entre elas. Portanto, atualmente os fornos de micro-ondas utilizam apenas dois tipos de radiações: 900 e 2450 MHz [90].

Um forno de micro-ondas tem em um gerador para produzir as micro-ondas chamado de magnetron. Essa fonte atinge altas potências e frequências necessárias para produzir a radiação de micro-ondas. Em um magnetron ([Figura 1.18 a](#)), o ânodo circular é concêntrico e rodeia o cátodo. A diferença de potencial entre os dois eletrodos é muito elevada (2–20 kV) e produz um forte campo eletromagnético [78]. O cátodo cilíndrico aquecido libera elétrons, os quais são radialmente acelerados para o ânodo devido ao campo elétrico. Os ímãs externos encontrados na parte superior e na parte inferior são usados para criar um campo magnético perpendicular ao campo elétrico. Esses ímãs fazem com que os elétrons se movam em um caminho espiral circular ao invés de ir diretamente para o ânodo. Quando os elétrons passam nas cavidades ressonantes do ânodo elevam as oscilações desses elétrons. A frequência das oscilações irá depender do tamanho das cavidades. De fração em fração os elétrons e uma porção do campo magnético são extraídos e encaminhados para a cavidade do forno.

Os fornos micro-ondas também são constituídos por um guia de ondas que irá transportar a radiação, um aplicador (normalmente uma cavidade) onde a radiação irá interagir com as amostras e um sistema de controle, normalmente de potência ([Figura 1.18 b](#)) [91]. A potência de saída pode ser controlada pelo ajuste do período de operação, corrente do cátodo e intensidade de campo magnético. Em fornos de micro-ondas domésticos, o magnetron sempre

opera na potência máxima. Em potências nominais menores, o controle é dado apenas pelo tempo de operação do magnetron. Por exemplo, se o magnetron tiver potência máxima de 1000 W, quando for programada a potência de 800 W no forno de micro-ondas doméstico, 80 % do tempo o magnetron irá ficar ligado e o outros 20 % ficaram desligado. Nos geradores de micro-ondas industriais, o fornecimento é contínuo e a potência é variável. Neste caso, a potência de saída do magnetron pode ser alterada por variação na amplitude da corrente do cátodo ou através da variação da intensidade do campo magnético.

Figura 1.18. Esquema de um magnetron (a, adaptado da ref. [92]) e esquema dos componentes internos de um forno de micro-ondas (b, adaptado da ref. [93]).

O aquecimento assistido por micro-ondas é muito rápido quanto o material é aquecido por conversão de energia ao invés de transferência de energia térmica como no aquecimento resistivo. Diferente do aquecimento resistido convencional, quase 100 % da energia eletromagnética pode ser convertida em calor no material e, além disso, o aquecimento é do tipo volumétrico. No entanto, a eficiência do aquecimento de micro-ondas irá depender das características do material processado [90].

Aquecimento volumétrico é possível quando todos os elementos infinitesimais de volume de uma amostra são individualmente aquecidos, de preferência com a mesma velocidade. Quando um objeto é aquecido volumetricamente, a energia de calor injetada dentro do material não flui como fluxo de calor, tal como no método cerâmico. O processo que ocorre é tanto o aquecimento superficial como no interior ao mesmo tempo. Dessa maneira, a taxa de aquecimento já não é limitada pela difusão térmica e temperatura da superfície. A distribuição de calor acaba sendo mais uniforme e o tempo de aquecimento pode ser reduzido [78].

A radiação de micro-ondas pode ser refletida, absorvida e/ou transmitida por materiais (Figura 1.19). Reflexão e absorção requerem interação das micro-ondas com o material, enquanto que a transmissão é o resultado de reflexão parcial e uma absorção incompleta [94]. Durante a interação, a energia na forma de calor é gerada no material, principalmente através da absorção. Vale ressaltar, que um material bom absorvedor é chamado de susceptor de micro-ondas e essa absorção pode ser causada por processos de condução ou polarização [89].

Figura 1.19. Interação da radiação de micro-ondas com materiais transparentes, refletores e absorvedores (susceptor).

A absorção das micro-ondas decorrente de processos de condução é chamado de perda por condução iônica (Figura 1.20). Ela ocorre quando os íons se movem em um material e colidem

com outras espécies. Condução iônica requer transporte de carga de longo alcance e diminui com o aumento da frequência, porque o tempo de transporte para os mínimos do campo oscilatório diminui [78,89].

Condutividade iônica

Figura 1.20. Representação do processo de condução iônica pela radiação de micro-ondas (adaptado da ref. [95]).

Já a polarização envolve o deslocamento de curto alcance da carga. Os componentes dipolares de substâncias dielétricas acoplam eletrostaticamente com o campo elétrico da micro-onda e giram até se alinharem ao campo (Figura 1.21). Como o campo da micro-onda é alternado ao longo do tempo, os dipolos tentarão realinhar-se devido a mudança de direção e, ao fazer isso, eles estão em um estado constante de oscilação. A defasagem em relação ao campo elétrico e a força de atrito entre as moléculas devido ao movimento dos dipolos, causam dissipação de energia na forma de calor [78,89].

Ambos os processos de condução e polarização dão origem as perdas em determinadas faixas de frequência. Geralmente, as perdas dielétricas (ϵ'') são causadas por condução iônica, dominante em baixas frequências, e rotação de dipolos permanentes em frequências mais altas. No entanto, não é fácil distinguir experimentalmente os dois processos [78].

Figura 1.21. Representação do processo de polarização eletrônica e de moléculas pela radiação de micro-ondas (adaptado da ref. [95]).

Um tipo especial de polarização, referida como Maxwell-Wagner ou polarização interfacial, deve ser mencionada. Devido à heterogeneidade dos materiais durante o processamento, algumas vezes portadores de carga podem ser armadilhados e não são capazes de ser liberados. Quando isto acontece, uma diferença de potencial entre as partículas pode surgir, o que leva a distribuição de carga desigual e aquecimento subsequente. Este mecanismo é muito difícil de tratar de uma maneira simples, e é mais facilmente visto como uma combinação de condução e de efeitos de polarização de dipolos [96].

O campo eletromagnético da micro-onda polariza materiais dielétricos redistribuindo as cargas internas. Para que o calor seja gerado dentro do material, as micro-ondas devem ser capazes de penetrar no material e transmitir energia. A permissividade relativa (ϵ') é a medida da capacidade de um material ser polarizado por um campo eléctrico. Se o espaço entre duas placas planas é preenchido por um material dielétrico, a força aumenta por um fator, referido como a permissividade relativa para esse material. Enquanto que o fator de perda dielétrica (ϵ''), componente imaginária, quantifica a capacidade que um material tem de converter a energia de micro-ondas absorvida em calor. Estas componentes são frequentemente expressas em termos da permissividade dielétrica complexa (ϵ^* , Equação 1.5) [94].

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1.5)$$

A mudança de polarização devido ao campo eléctrico alternado, acompanhada pelo movimento das cargas eléctricas, gera calor dentro do material. A resposta da polarização à um campo não é instantânea e quanto maior a fração imaginária da permissividade dieléctrica, maior é o atraso. Outro termo utilizado para expressar a resposta dieléctrica é a tangente de perda ($\tan \delta$). Também chamada de fator de perda, ela caracteriza a dissipação de energia eletromagnética (Equação 1.6) [94].

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.6)$$

Em escala macroscópica, as propriedades dieléctricas estão envolvidas na relação quantitativa do poder de absorção por unidade de volume (P) e da profundidade de penetração (D_P). Essas variáveis regulam a capacidade de aquecimento utilizando micro-ondas para uma vasta gama de materiais. A Equação 1.7 quantifica a potência dissipada em um sistema dieléctrico [94]. A densidade de dissipação de energia, P (W m^{-3}), é dada por:

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' E_i^2 \quad (1.7)$$

em que E_i e f são a intensidade ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$) e a frequência (Hz) do campo eléctrico, respectivamente. Já a permissividade relativa do espaço livre (ε_0) é uma constante universal que define as forças mecânicas entre duas cargas eletrostáticas independentes e espaçadas no vácuo, com valor de $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$. Vale ressaltar que a Equação 1.7 é válida apenas para a superfície do material ou materiais muito finos, porque como a energia é absorvida no interior do material, o campo eléctrico diminui em função da distância a partir de sua superfície [94]. No entanto, algumas características importantes do aquecimento dieléctrico podem ser deduzidas a partir desta equação: 1) a densidade de potência dissipada na amostra é proporcional à frequência quando os outros parâmetros são constantes e 2) a densidade de potência é proporcional ao fator

de perda. O valor de ε'' em si não muda só com a frequência, mas também com a temperatura, teor de humidade, o estado físico (sólido ou líquido) e composição [78].

Quando uma onda eletromagnética progride através de um material dielétrico, a sua amplitude diminui devido à absorção pela amostra. Se as ondas não são refletidas pelo material, a intensidade do campo e a densidade de fluxo de potência caem exponencialmente com a distância a partir da superfície. Assim, a atenuação da onda eletromagnética (λ_0) pode ser caracterizada pela profundidade de penetração, D_P (medida em metros), definida como a profundidade em que o fluxo de potência cai para $1/e$ ($= 0,368$) no material. A profundidade de penetração é uma função de permissividade relativa (ε') e do fator de perda (ε''), dada pela Equação 1.8 [78].

$$D_P = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{(2\varepsilon')}} \frac{1}{\sqrt{\left[\left\{ 1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right\}^{0,5} - 1 \right]}} \quad (1.8)$$

Quando $\varepsilon'' \leq \varepsilon'$, a equação pode ser simplificada, com erro de até 10 %, como [78]:

$$D_P = \frac{\lambda_0\sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad (1.9)$$

A profundidade de penetração dá uma indicação da distribuição de calor no interior da amostra. Se a profundidade de penetração das micro-ondas é muito mais curta do que a espessura do material, apenas a superfície é aquecida, enquanto que o restante da amostra irá ser aquecido por meio de condução de calor.

A partir das Equações 1.7 e 1.9, pode ser visto quais materiais são os mais adequados para o processamento de micro-ondas. Materiais com alta condutância e baixa capacitância (como metais), têm altos fatores de perda dielétrica. Como o fator de perda dielétrica é elevado, a profundidade de penetração se aproxima de zero. Materiais com este comportamento dielétrico

são bons refletores desse tipo de radiação (por exemplo, materiais metálicos como alumínio). Materiais com baixos fatores de perda dielétrica têm uma grande profundidade de penetração. O resultado é muito pouca energia absorvida e o material acaba sendo transparente às micro-ondas (por exemplo, quartzo). Devido a este comportamento, os melhores susceptores de micro-ondas estão no meio do intervalo de condutividade (Figura 1.22) [93].

Figura 1.22. Relação entre o fator de perda dielétrica e a capacidade de um material absorver radiação de micro-ondas (adaptado da ref. [93]).

A teoria eletromagnética descreve a interação entre o campo eletromagnético de micro-ondas e os materiais, dando apenas informações qualitativas em relação as propriedades dielétricas dos materiais e sua dependência com a frequência. A razão é que os mecanismos de interação e a sua eficácia são fortemente dependentes da frequência, temperatura, composição química e microestrutura. Além disso, as equações devem ser modificadas quando um material é magnético. Nesses casos, os dipolos magnéticos podem ser capazes de acoplar com a componente magnética do campo eletromagnético e proporcionar um mecanismo de aquecimento adicional.

Considerações teóricas simples só são capazes de prever o carácter da dependência de ϵ , mas não conseguem calcular a magnitude da permissividade dielétrica a uma dada frequência.

Portanto, a medição direta das propriedades dielétricas dos materiais parece ser o único método para obter informações quantitativas. Além disso, historicamente há uma grande falta de dados sobre as propriedades dielétricas de materiais em função da temperatura e frequências de micro-ondas [86].

Ao lidar com sistemas pouco absorvedores (ineficientes), como muitos materiais cerâmicos e polímeros, vários métodos podem ser utilizados para melhorar o acoplamento com micro-ondas a 2,45 GHz (e a temperatura ambiente). A alteração da temperatura, da microestrutura e estrutura de defeitos no material ou da frequência de radiação incidente, pode aumentar a componente de absorção da radiação. O método comumente adotado é aumentar a temperatura do sistema, por exemplo, por utilizando um susceptor eficiente [86].

Uma vez que um determinado material de baixa perda é aquecido até a temperatura crítica, a absorção de micro-ondas torna-se suficiente para iniciar o auto aquecimento. Isto pode ser feito através da utilização de uma fonte de calor independente, como um forno convencional em combinação com micro-ondas (esta técnica é chamada de aquecimento híbrido). No entanto, um método mais prático é através da utilização de um susceptor externo (material que acopla bem com a radiação micro-ondas). Neste último caso, a amostra é irradiada simultaneamente por ação do calor produzido pelo susceptor e pelas micro-ondas. Idealmente, o susceptor deverá proporcionar aquecimento na fase inicial e refletir a maior parte da energia em temperaturas elevadas, quando as micro-ondas são absorvidas diretamente pelo material irradiado. Um aumento na temperatura local resulta na melhor absorção da energia de micro-ondas, que por sua vez inicia a aceleração do aquecimento local com subsequente aumento da temperatura [86,97].

Um aumento acentuado do fator de perda (ϵ'') de micro-ondas começa a temperaturas de cerca de 0,4 a 0,5 da temperatura de fusão em sólidos iônicos (por exemplo, Al_2O_3 , ZrO_2) e covalentes (por exemplo, Si_3N_4 , AlN). Nesta faixa de temperatura as ligações entre os íons em

cristais iônicos começam a quebrar, no caso de materiais covalentes os elétrons começam a popular as bandas de condução, melhorando a resposta dielétrica dos materiais à micro-ondas. Devido ao forte aumento nas perdas, o aquecimento híbrido não é frequentemente necessário em altas temperaturas [97].

Portanto, neste trabalho os materiais apresentando luminescência persistente $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺; ou Tb,Ca²⁺) foram sintetizados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) utilizando como susceptores o carvão ativado. O susceptor foi utilizado para iniciar o aquecimento dos materiais, devido acoplarem eficientemente com a radiação de micro-ondas a temperatura ambiente e atingirem temperaturas elevadas (~ 1573 K). Além disso, a reação de combustão incompleta do carvão ativado gera uma atmosfera de CO, que possui caráter redutor suficiente para reduzir os íons TR^{IV} (TR: Pr ou Tb) para os íons TR³⁺ (TR: Pr ou Tb), desejados na preparação dos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; ou Tb,Ca²⁺).

Referências

1. NEWTON HARVEY, E. *A history of luminescence: from the earliest times until 1900*. 1.ed. Philadelphia: The American Philosophical Society, 1957.
2. NAZAROV, M.; NOH, D.Y. *New generation of europium and terbium activated phosphors: from syntheses to applications*. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2012.
3. BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences - theory and practice*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 1989.
4. BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescence materials*. 1.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
5. HEMMILÄ, I.A. *Application of fluorescence in immunoassays*. 1.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1991.
6. KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 6, p. 2357–2368, 2002.
7. SASTRI, V.S.; BÜNZLI, J.-C.G.; RAO, V.R.; RAYUDU, G.V.S.; PERUMAREDDI, J.R. *Modern aspects of rare earths and their complexes*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 2003.
8. SINHA, S.P. *Europium*. 1.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1967.
9. BLASSE, G.; BRILL, A. Investigations of some Ce^{3+} -activated phosphors. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 12, p. 5139–5145, 1967.
10. YEN, W.M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. *Phosphor handbook*. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
11. ATWOOD, D.A. *The rare earth elements: fundamentals and applications*. 1.ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2012.
12. HÖLSÄ, J. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *Electrochemical Society Interface*, v. 18, n. 4, p. 42–45, 2009.
13. ABDUKAYUM, A.; CHEN, J.-T.; ZHAO, Q.; YAN, X.-P. Functional near infrared-emitting $\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for in vivo targeted bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 38, p. 14125–14133, 2013.
14. LE MASNE DE CHERMONT, Q.; CHANEAC, C.; SEGUIN, J.; PELLÉ, F.; MAÎTREJEAN, S.; JOLIVET, J.-P.; GOURIER, D.; BESSODES, M.; SCHERMAN, D. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 104, n. 22, p. 9266–9271, 2007.
15. LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. G. I. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 2015.
16. LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 8, p. 2090–2136, 2016.
17. MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, M.; MURAYAMA, Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 8, p. 2670–2673, 1996.
18. 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.

19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NUNES, L.A.O. Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3\text{:Tb}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 20, p. 11232–11240, 2012.
23. RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Optical Materials Express*, v. 2, n. 4, p. 382–390, 2012.
24. CARVALHO, J.M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; NUNES, L.A.O.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . *Optical Materials Express*, v. 2, n. 3, p. 331–340, 2012.
25. QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; WANG, P. Luminescence properties of $\text{CdSiO}_3\text{:Mn}^{2+}\text{:RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Sm, Dy, Eu}$) phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 487, n. 1–2, p. 387–390, 2009.
26. KINOSHITA, T.; YAMAZAKI, M.; KAWAZOE, H.; HOSONO, H. Long lasting phosphorescence and photostimulated luminescence in Tb-ion-activated reduced calcium aluminate glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 7, p. 3729–3733, 1999.
27. BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; CAVALLI, E.; BETTINELLI, M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds. *Journal of Luminescence*, v. 122–123, n. 1, p. 430–433, 2007.
28. LIU, Y.; KUANG, J.; LEI, B.; SHI, C. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 37, p. 4025–4031, 2005.
29. WIATROWSKA, A.; ZYCH, E. Traps formation and characterization in long-term energy storing $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Pr,Hf}$ luminescent ceramics. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 22, p. 11449–11458, 2013.
30. TROJAN-PIEGZA, J.; ZYCH, E. Afterglow luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ ceramics synthesized at different atmospheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 9, p. 4215–4220, 2010.
31. KULESZA, D.; BOLEK, P.; BOS, A.J.J.; ZYCH, E. Lu_2O_3 -based storage phosphors. An (in)harmonious family. *Coordination Chemistry Review*, v. 325, n. 1, p. 29–40, 2016.
32. MARTON, Z.; BHANDARI, H.B.; BRECHER, C.; MILLER, S.R.; SINGH, B.; NAGARKAR, V.V. High efficiency microcolumnar $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ scintillator thin film for hard X-ray microtomography. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 425, n. 6, p. 062016 (1-5), 2013.
33. TAIRA, Y.; KURODA, R.; TANAKA, M.; OSHIMA, N.; O’ROURKE, B.E.; SUZUKI, R.; TOYOKAWA, H.; WATANABE, K.; YANAGIDA, T.; YAGI, H.; YANAGITANI, T. Development of a compact and fast response detector using an $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ scintillator for lifetime sensitive positron emission tomography. *Journal of Instrumentation*, v. 9, n. 5, p. C05036 (1-8), 2014.
34. SMART, L.E.; MOORE, E.A. *Solid state chemistry: an introduction*. 4.ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

35. FU, X.; NIU, S.; ZHANG, H.; XIN, Q. Photoluminescence of Dy³⁺ ions in yttrium-stabilized zirconium oxide with different phases. *Materials Science and Engineering: B*, v. 129, n. 1–3, p. 14–17, 2006.
36. HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.
37. PENG, T.; YANG, H.; PU, X.; HU, B.; JIANG, Z.; YAN, C. Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄:Eu,Dy phosphor nanoparticles. *Materials Letters*, v. 58, n. 3–4, p. 352–356, 2004.
38. KITCHEN, H.J.; VALLANCE, S.R.; KENNEDY, J.L.; TAPIA-RUIZ, N.; CARASSITI, L.; HARRISON, A.; WHITTAKER, A.G.; DRYSDALE, T.D.; KINGMAN, S.W.; GREGORY, D.H. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: from fundamentals to manufacturing. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 2, p. 1170–1206, 2014.
39. 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.
40. WEST, A.R. *Solid state chemistry*. 2.ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2014.
41. CALLISTER, W.D. *Materials science and engineering: an introduction*. 7.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2007.
42. 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. 14, n. 6, p. 1326–1337, 2007.
43. 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.
44. KITAI, A.H. *Solid state luminescence: theory, materials and devices*. 1.ed. Londres: Chapman & Hall, 1993.
45. KRÖGER, F.A.; VINK, H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*, v. 3 n. 1, p. 307–435, 1956.
46. VEGARD, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.
47. VONCKEN, J.H.L. *The rare earth elements: an introduction*. 1.ed. Suíça: Springer International Publishing, 2016.
48. COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. 1.ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.
49. SHANNON, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, v. 25, n. 5, p. 925–946, 1969.
50. SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
51. SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Review*, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
52. 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.
53. RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. 2012, 208f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

54. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Review*, v. 295, n. 1, p. 1–45, 2015.
55. TANNER, P.A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 12, p. 5090–5101, 2013.
56. BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., (ed.) *The chemistry of metal enolates*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2009.
57. BIHARI, B.; SHARMA, K.K.; ERICKSON, L.E. Spectroscopy of $\text{LiYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, n. 26, p. 5703–5713, 1990.
58. TU, D.; LIU, Y.; ZHU, H.; LI, R.; LIU, L.; CHEN, X. Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF_4 crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 125, n. 4, p. 1166–1171, 2013.
59. DUFFY, J.A. *Bonding, energy levels and bands in inorganic solids*. 1.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1990.
60. LEVER, A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 1968.
61. DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *Journal of Luminescence*, v. 108, n. 1-4, p. 301–305, 2004.
62. HÖLSÄ, J.P.; NIITYKOSKI J.; KIRM M.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; NOVÁK, P.; RAUD, J. Synchrotron radiation study of the $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ persistent luminescence materials. *Electrochemical Society Transactions*, v. 6, n. 27, p. 01–10, 2008.
63. BLASSE, G.; SCHIPPER, W.; HAMELINK, J. J. On the quenching of the luminescence of the trivalent cerium ion. *Inorganica Chimica Acta*, v. 189, n. 1, p. 77–800, 1991.
64. DORENBOS, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 49, p. 8417–8434, 2003.
65. SATO, S. Optical absorption and x-ray photoemission spectra of lanthanum and cerium halides. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 41, n. 3, p. 913–920, 1976.
66. THIEL, C.W.; GRUGUEL, H.; WU, H.; SUN, Y.; LAPEYRE, G.J.; CONE, R.L.; EQUALL, R.W.; MACFARLANE, R.M. Systematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminum garnets. *Physical Review B*, v. 64, n. 8, p. 85107 (1–13), 2001.
67. PEDRINI, C.; ROGEMOND, F.; MCCLURE, D.S. Photoionization thresholds of rare-earth impurity ions. $\text{Eu}^{2+}\text{:CaF}_2$, $\text{Ce}^{3+}\text{:YAG}$, and $\text{Sm}^{2+}\text{:CaF}_2$. *Journal of Applied Physics*, v. 59, n. 4, p. 1196–1201, 1986.
68. LAWSON, J.K.; PAYNE, A. Excited-state absorption spectra and gain measurements of $\text{CaF}_2\text{:Sm}^{2+}$. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 8, n. 7, p. 1404–1411, 1991.
69. HAPPEK, U.; BASUN, S.A.; CHOI, J.; KREBS J.K.; RAUKAS, M. Electron transfer processes in rare earth doped insulators. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303–304, n. 1, p. 198–206, 2000.
70. SMET, P.F.; VAN DEN EECKHOUT, K.; DE CLERCQ, O.Q.; POELMAN, D. Chapter 274 - persistent phosphors. In: BÜNZLI, J.-C.G.; PECHARSKY, V.K. (ed.) *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* (v. 48). Amsterdam: Elsevier, 2015.
71. LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K.O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H.F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The bologna stone: history's first persistent luminescent material. *European Journal of Mineralogy*, v. 24, n. 5, p. 885–890, 2012.

72. 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.
73. LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, J. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *Journal of Materials Science Letters*, v. 20, n. 16, p. 1505–1506, 2001.
74. AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates. *Journal of Luminescence*, v. 94–95, n. 1, p. 59–63, 2001.
75. AITASALO, T.; DEREN, P.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; KRUPA, J.C.; LASTUSAARI, M.; LEGENDZIEWICZ, J.; NIITTYKOSKI, J.; STREK, W. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1–2, p. 114–122, 2003.
76. DORENBOS, P. Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} codoped aluminate and silicate compounds. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 152, n. 7, p. H107–H110, 2005.
77. CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; JOBIC, S.; DENIARD, P.; WHANGBO, M.-H.; GARCIA, A.; LE MERCIER, T. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 15, p. 3904–3912, 2005.
78. R. MEREDITH. *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. 1.ed. Londres: The Institution of Electrical Engineers, 1998.
79. D. ANNARATONE. *Transient heat transfer*. 1.ed. Heidelberg: Springer, 2011.
80. WATHEN, R.L. Genesis of a generator - the early history of the magnetron. *Journal of The Franklin Institute*, v. 255, n. 4, p. 271–287, 1953.
81. BARTON, D.K. A half century of radar. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 32, n. 9, p. 1161–1170, 1984.
82. SOBOL, H.; TOMIYASU, K. Milestones of microwaves. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 50, n. 3, p. 594–611, 2002.
83. OSEPCHUCK, J.M. A history of microwave heating applications. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 32, n. 9, p. 1200–1224, 1984.
84. VON HIPPEL, A.R. *Dielectric materials and applications*. 1.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1954.
85. LIU, S.W.; WIGHTMAN, J.P. Decomposition of simple alcohols, ethers and ketones in a microwave discharge. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, v. 21, n. 6, p. 168–172, 1971.
86. CLARK, D.E.; SUTTON, W.H. Microwave processing of materials. *Annual Review of Materials Science*, v. 26, n. 1, p. 299–331, 1996.
87. BENNETT, C.E.G.; MCKINNON, N.A.; WILLIAMS, L.S. Sintering in gas discharges. *Nature*, v. 217, n. 13, p. 1287–1288, 1968.
88. KATZ, J.D. Microwave sintering of ceramics. *Annual Review of Materials Science*, v. 22, n. 1, p. 153–170, 1992.
89. MINGOS, D.M.P.; BAGHURST, D.R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 20, n. 1, p. 1–47, 1991.
90. AGRAWAL, D.K. Microwave processing of ceramics. *Current Opinion in Solid State Materials Science*, v. 3, n. 5, p. 480–485, 1998.

91. THOSTENSON, E.T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.
92. Editores da Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica. Disponível em: <http://global.britannica.com/technology/magnetron> acessado 17/05/2016.
93. Hipfit. Disponível em: <https://hipfit.files.wordpress.com/2013/02/microwave-4.gif> acessado 17/05/2016.
94. OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 494, n. 1–2, p. 175–189, 2010.
95. DE SOUSA FILHO, P.C.; 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.
96. VON HIPPEL, A.R. *Dielectrics and waves*. 1.ed. Cambridge: The M.I.T. Press, 1954.
97. BYKOV, Y.V.; RYBAKOV, K.I.; SEMENOV, V.E. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, n. 13, p. R55–R75, 2001.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi de preparar a matriz Lu_2O_3 dopada com íons TR^{3+} (Y, La–Lu) que apresentam o fenômeno da luminescência persistente. Na preparação dos fósforos foi utilizado o método de estado-sólido assistido por micro-ondas (*Microwave-Assisted Solid State Synthesis* - MASS). Ademais, foi de desenvolver mecanismos quantitativos da luminescência persistente dos materiais emissores na região do Vis-NIR. A seguir são apresentados os objetivos específicos:

- Preparar os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺; ou Tb,Ca²⁺) pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) e método cerâmico para comparação.
- Caracterizar os materiais por meio das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman, difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), *X-ray absorption near edge structure* (XANES), *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS), espectroscopia de fotoluminescência estimulada por raios X utilizando radiação síncrotron (XEOL), espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Visível, espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-UV vácuo e termoluminescência (TL).
- Investigar as propriedades espectroscópicas dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ por meio de espectros de excitação e emissão. Além do mais, determinar os valores de *band gap* (E_g) da matriz hospedeira, bem como, das posições dos níveis de energia dos íons TR^{3+} e das armadilhas.
- Desenvolver mecanismos quantitativos do fenômeno da luminescência persistente para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

3.2. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

3.3. Medidas Instrumentais

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram preparados os materiais luminescentes $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) por meio do método de estado-sólido assistido por micro-ondas (*Microwave-Assisted Solid State Synthesis* - MASS). O método cerâmico (estado-sólido convencional) também foi utilizado para a preparação dos materiais com objetivo de comparar as suas propriedades luminescentes com às dos materiais sintetizados utilizando radiação de micro-ondas. Além disso, os compostos de LuBO_3 nas fases *calcita* e *vaterita* foram sintetizados para investigar a formação de impurezas na síntese dos materiais a base de Lu_2O_3 e utilizando fluxo de H_3BO_3 . A seguir, serão descritos os reagentes utilizados nas sínteses, os procedimentos para a preparação dos materiais luminescentes e as técnicas experimentais de caracterização.

3.1. Reagentes e solventes

A [Tabela 3.1](#) apresenta os reagentes e solventes utilizados na preparação dos materiais luminescentes $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) pelos métodos de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) e cerâmico. Além do mais, foram incluídas na [Tabela 3.1](#) a pureza e a procedência dos compostos utilizados na síntese dos materiais em questão.

Tabela 3.1. Procedência e pureza das substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais luminescentes.

Substância	Pureza e Procedência
TR_2O_3 (TR^{3+} : Y, La, Nd–Gd, Dy–Lu), CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7	99,99 %, CSTARM
CaO	≥ 97 %, Merck
HfO ₂	98 %, Aldrich
Carvão ativado (granulado 1-2 mm)	P. A., Synth
H ₃ BO ₃	98 %, Synth
Na ₂ CO ₃	99,5 %, Merck
Acetona	P. A., Synth
H ₂ O ₂	50 % (m/m), Synth
HNO ₃ concentrado	70 % (m/v), Synth

3.2. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

Na preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) pelos métodos de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) e cerâmico foram utilizados como precursores os óxidos de terras raras (Lu_2O_3 , Pr_6O_{11} , Eu_2O_3 , Tb_4O_7), óxido de cálcio (CaO) e óxido de háfnio (HfO_2). Ademais, nestas sínteses foram usados os compostos H_3BO_3 e Na_2CO_3 que atuam como fluxos ou fundentes a elevadas temperaturas facilitando a difusão dos precursores durante o tratamento térmico.

O procedimento consistiu na mistura e moagem dos óxidos precursores em um almofariz de alumina, utilizando acetona para auxiliar a cominuição. As concentrações dos dopantes e co-dopantes nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) são relativas ao íon Lu^{3+} e estão descritas na [Tabela 3.2](#). Juntamente com os óxidos precursores foram adicionados em pequenas quantidades H_3BO_3 (2,5, 5,0 ou 10 % m/m) ou Na_2CO_3 (5,0 % m/m) em relação a mistura de precursores inicial.

Tabela 3.2. Porcentagem de dopantes e co-dopantes nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺).

Material	Porcentagem de dopantes / mol-%	Porcentagem de co-dopantes / mol-%
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$	Pr: 0; 0,03; 0,05; 0,1; 0,5 ou 1,0	Hf: 0,1
	Pr: 0,05	Hf: 0; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 ou 1,5
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	Eu: 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 ou 2,0	
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	Eu: 0,2	Ca: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 ou 3,0
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$	Tb: 0; 0,03; 0,05; 0,1; 0,5 ou 1,0	Ca: 1,5
	Tb: 0,05	Ca: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 ou 3,0

Para avaliar a influência dos compostos precursores nos materiais luminescentes, também foi sintetizado o $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ partindo de nitratos de terras raras, $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (TR^{3+} : Pr e Lu) ao invés dos respectivos óxidos. Vale destacar que nos materiais preparados a partir de nitratos, as concentrações de 0,05 mol-% de Pr^{3+} e 0,1 mol-% de Hf^{IV} (em relação ao Lu^{3+}) foram otimizadas com base nos resultados de luminescência persistente dos materiais partindo dos seus respectivos óxidos (Capítulo 6). Ademais, os compostos H_3BO_3 (5,0 % m/m) ou Na_2CO_3 (5,0 % m/m) foram utilizados como fluxos para auxiliar na difusão dos materiais durante o tratamento térmico assistido por micro-ondas.

Na preparação do nitrato de lutécio, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o ácido nítrico concentrado foi adicionado lentamente em uma suspensão aquosa de óxido de lutécio (Lu_2O_3) permanecendo sob agitação e aquecimento de 80 °C. A solução foi mantida sob agitação (~ 2 h) até que uma quantidade mínima de óxido permanecesse em suspensão e que o pH do meio atingisse um valor entre 5,5–6,0, em seguida, foi realizada a filtração da mistura. Por fim, a solução foi aquecida a 100 °C para a evaporação completa da água, obtendo-se o composto cristalino $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que foi armazenado em dessecador a vácuo.

Por outro lado, na preparação do nitrato de praseodímio, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi utilizado o óxido misto Pr_6O_{11} . Dessa maneira, a fim de reduzir a espécie Pr^{IV} para Pr^{3+} foi necessário também o uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) durante a adição do ácido nítrico (Equação 3.1).

Na preparação de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ a partir dos nitratos, foram misturados os precursores $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (TR^{3+} : Pr, Lu), HfO_2 e o fluxo (H_3BO_3 ou Na_2CO_3) em um almofariz de alumina. Posteriormente, os compostos foram homogeneizados por meio de moagem utilizando acetona.

Com objetivo de investigar possíveis impurezas geradas pela utilização de H_3BO_3 como fluxo, foram sintetizados LuBO_3 nas fases *calcita* e *vaterita*. Utilizou-se um excesso de 5 % m/m de H_3BO_3 na razão estequiométrica de 1:1 ($\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{H}_3\text{BO}_3$), em virtude das perdas por evaporação de B_2O_3 .

3.2.1. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas

Na preparação 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+}) pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) foi colocado 1,0 g da mistura dos precursores óxidos ou nitratos resultante em um cadinho de alumina de 5 mL (menor). Neste caso, o “cadinho menor” foi inserido dentro de um outro cadinho de alumina de 50 mL (maior), previamente preenchido com 15 g de carvão ativado que atua como suscepter de micro-ondas. O sistema contendo os dois cadinhos foi montado de modo que o suscepter envolvesse metade do “cadinho menor” para uma transferência eficiente de calor, como ilustrado na [Figura 3.1](#). Além disso, o carvão ativado também age como gerador de atmosfera redutora, devido sua reação de combustão incompleta formando CO ([Equação 3.2](#)). O monóxido de carbono oriundo do suscepter pode reduzir os íons terras raras tetravalentes Pr^{IV} e Tb^{IV} para seus estados trivalentes Pr^{3+} e Tb^{3+} .

Posteriormente, o “cadinho maior” foi parcialmente tampado com um disco de alumina para evitar a entrada de excesso de ar atmosférico e, também, manter a atmosfera redutora durante a síntese. Para isolar termicamente o sistema e evitar danos ao forno micro-ondas, o sistema de cadinhos foi protegido com blocos de aluminossilicato e, então, inserido no forno micro-ondas para tratamento térmico ([Figura 3.1](#)).

Figura 3.1. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no método de estado-sólido assistido por micro-ondas e o conjunto de cadinhos utilizados para a preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}).

O tratamento térmico dos materiais foi realizado em um forno de micro-ondas doméstico Electrolux MEF41 (1000 W de potência máxima e frequência de 2,45 GHz) com controle de tempo e potência relativa aplicada. A programação para a síntese do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ foi estabelecida após um estudo sistemático de tempo de síntese e potência aplicada. A programação do forno de micro-onda utilizada na preparação de todos os materiais dopados com Pr^{3+} e Hf^{IV} foi de irradiação a 1000 W durante 12 min e, em seguida, 900 W por 14 min. A [Figura 3.2](#) apresenta o fluxograma de síntese para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ utilizando os precursores óxidos e nitratos.

Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas.

No caso da preparação dos materiais luminescentes $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ (TR: Eu ou Tb) utilizando precursores óxidos, a programação do forno de micro-ondas foi de irradiação a 1000 W por 12 min e, em seguida, 900 W por 10 min. A [Figura 3.3](#) apresenta o fluxograma da síntese dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ (TR: Eu, Tb).

Figura 3.3. Fluxograma da preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (TR: Eu ou Tb) utilizando o método de estado-sólido assistido por micro-ondas.

3.2.2. Preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ pelo método cerâmico

Os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) também foram sintetizados por meio do método cerâmico, onde 1,0 g da mistura dos precursores óxidos foi adicionado a um cadinho de alumina de 5 mL. O cadinho foi inserido no centro da cavidade do forno resistivo tipo mufla modelo EDG 3000-Vácuo e submetido a pressão reduzida em torno de 10^3 Pa. Posteriormente, foi adicionada uma mistura de gases 5:95 v/v ($\text{H}_2:\text{N}_2$), que atua como atmosfera redutora, até a pressão do forno atingir aproximadamente 10^5 Pa com o forno

totalmente vedado. O aquecimento resistivo foi iniciado a temperatura ambiente com rampa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual se manteve por 12 h. A preparação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) pelo método cerâmico está ilustrada na Figura 3.4.

Figura 3.4. Fluxograma da síntese dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método cerâmico.

A utilização da mistura de gases $\text{H}_2:\text{N}_2$ em atmosfera estática teve como objetivo reduzir todos os íons Pr^{IV} ou Tb^{IV} presentes nos precursores para os respectivos íons no estado trivalente. Vale ressaltar que a baixa pressão de O_2 pode ainda gerar defeitos como vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) para elevar a intensidade e duração da luminescência persistente.

Os materiais LuBO_3 nas fases *calcita* e *vaterita* foram preparados através da calcinação de seus precursores nas temperaturas de 1150 e 1400 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O procedimento teve

início pela adição de 1,0 g do precursor em um cadinho de alumina de 5 mL, o qual foi alocado no centro da cavidade do forno tipo mufla modelo EDG 3000-Vácuo. Em seguida, o material foi submetido a um tratamento térmico a partir da temperatura ambiente com rampa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura máxima (1150 ou 1400 $^{\circ}\text{C}$) que se manteve por 10 h de duração. Na [Figura 3.5](#) está ilustrado o procedimento experimental das sínteses do LuBO_3 nas fases *calcita* e *vaterita*.

Figura 3.5. Fluxograma da síntese dos materiais LuBO_3 nas fases *calcita* e *vaterita* preparados pelo método cerâmico.

3.3. Medidas Instrumentais

Com o intuito de obter informações acerca da pureza de fase, cristalinidade, concentração de dopantes e impurezas, morfologia das partículas, estado de oxidação e localização dos íons, energia de defeitos, bem como, sobre a fotoluminescência e luminescência persistente, os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) foram caracterizados por diversas medidas instrumentais. As técnicas de caracterização utilizadas no trabalho foram: 1) espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR); 2) espectroscopia Raman; 3)

difração de raios X – método do pó (DRX); 4) microscopia eletrônica de varredura (MEV); 5) *X-ray absorption near edge structure* (XANES); 6) *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS); 7) espectroscopia de fotoluminescência estimulada por raios X utilizando radiação síncrotron (XEOL); 8) espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Visível; 9) espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-UV vácuo e 10) termoluminescência (TL).

3.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada na caracterização dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺), com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais metal-oxigênio (M–O) e comprovar a ausência de bandas atribuídas aos precursores e possíveis impurezas. Os espectros de absorção foram registrados em pastilhas de KBr utilizando o espectrofotômetro *FTIR Bomem MB 100* do Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP). As medidas foram realizadas no intervalo de 4000-400 cm^{-1} e resolução espectral de 4,0 cm^{-1} .

3.3.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada no trabalho para caracterizar os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺), com objetivo de investigar a presença de linhas referentes aos modos vibracionais metal-oxigênio (M–O) e avaliar possíveis impurezas geradas pela utilização do fluxo de H_3BO_3 . Os espectros Raman dos materiais a base de Lu_2O_3 foram registrados com o equipamento *FT-Raman Bruker RFS 100/S* (resolução de medida obtida de 1,0 cm^{-1}) presente no Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP (LEM-IQ-USP). A fonte de excitação utilizada foi um laser Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de saída de 50 mW.

3.3.3. Difração de raios X – método do pó (DRX) e refinamento *Rietveld*

As medidas de difração de raios X – pelo método do pó dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) foram realizadas em um difratômetro modelo *Rigaku-Miniflex II*, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA-IPEN). Os difratogramas dos materiais foram registrados na faixa de 2θ de 10–90° com passo 0,05°, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. A partir dos valores de intensidade e posição dos picos de difração, foi realizado o cálculo das distâncias interplanares (d_{hkl}) e intensidade relativa dos picos de difração, permitindo a identificação das fases cristalinas.

Os difratogramas de raios X – método do pó utilizando radiação síncrotron como fonte de excitação foram utilizados para os cálculos de refinamento *Rietveld*. Os difratogramas foram registrados na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, Brasil. Os padrões de difração foram medidos a temperatura ambiente, com sistema de detecção θ - 2θ e um detector linear *Mythen 1K* obtendo resolução de 0,001°. Ademais, as medidas foram realizadas na faixa de 10-120°, varredura com passo de 0,5°, contagem de 5 s·passo⁻¹ e comprimento de onda de 1,61332 Å para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$. A partir desses dados foram realizados refinamentos *Rietveld* com o *software* *EXPGUI/GSAS* [1,2] e as estruturas cristalinas foram representadas utilizando o *software* *VESTA* [3].

3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio *Field Emission Scanning Electrons Microscope*-JEOL JSM 7401F, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) da *NORAN Instruments Model System SIX*, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP). A voltagem utilizada para realização das

micrografias e para as medidas de EDS foi de 5 e 15 kV, respectivamente. Uma quantidade de 5 mg de cada amostra foi dispersa em 2,5 mL de água destilada, essa suspensão foi tratada em ultrassom Quimis Q335D sob frequência de 50 Hz por 10 min. Por fim, uma alíquota de 30 μ L de cada amostra foi depositada em porta amostras de grafite (*stubs*) previamente lixados.

3.3.5. Espectroscopia XANES, EXAFS e XEOL

Os espectros de *X-ray absorption near edge structure* (XANES) 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+}) foram registrados a temperatura ambiente nas linhas de luz XAFS1 e XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, Brasil [4,5]. No caso das medidas de *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS) e espectroscopia de fotoluminescência estimulada por raios X utilizando radiação síncrotron (XEOL), as análises do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb},\text{Ca}^{2+}$ a temperatura ambiente foram realizadas na linha de luz XAFS2. Os espectros foram registrados na região da borda L_{III} dos íons TR^{3+} , utilizando um monocromador de cristal duplo de Si(111) e no modo de fluorescência de raios X foi utilizado o detector Ge-15. Os modos de absorção e de fluorescência de raios X foram utilizados para análise dos íons da matriz e dopantes, respectivamente. Para detecção dos espectros de excitação de XEOL foi utilizada uma fibra óptica *Ocean Optics* (diâmetro: 1 mm) conectada a uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928*, que opera com uma tensão de -1000 V, obtendo a emissão na faixa espectral de 185 a 900 nm. No caso dos espectros de emissão de XEOL, a mesma fibra óptica foi conectada a um detector *Ocean Optics USB-2000 UV-Vis*. Para as deconvoluções dos espectros na região XANES, o tratamento e simulação de dados na região EXAFS foi utilizado o pacote Demeter 0.9.24 [6].

3.3.6. Espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Visível

Os espectros de excitação e emissão da luminescência foram registrados a temperatura ambiente e de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) no intervalo espectral de 200 a 750 nm. O equipamento utilizado para registro desses espectros foi um espectrofluorímetro *Spex-Fluorolog 2* com monocromadores duplos *SPEX 1680* e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Vale destacar que os aparatos foram controlados *via* programa computacional *DM3000F*. No caso de materiais com emissão na região do infravermelho próximo, os espectros foram registrados entre 200 e 1200 nm. O equipamento utilizado nesse caso foi um espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon - Fluorolog 3* com lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, monocromadores de excitação simples e emissão duplo (*iHR320*) e, detector *Synapse Horiba Jobin Yvon E2V CCD30* com resolução de 1024x256 pixels. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (*front face*). Ambos equipamentos pertencem ao Laboratório dos Elementos do Bloco f do Instituto de Química da USP (LEBf-IQ-USP).

As curvas de decaimento da luminescência dos materiais foram registradas a temperatura ambiente em um *Horiba Jobin Yvon - Fluorolog 3* com lâmpada pulsada de Xenônio de 150 W e, monocromadores de excitação simples e emissão duplo (*iHR320*). O sistema de detecção utilizado foi uma fotomultiplicadora *Spex DM302*.

Os espectros de persistência luminescente foram registrados após excitação das amostras com uma lâmpada de Xenônio de 450 W, cujo comprimento de onda de excitação foi selecionado através de um monocromador de excitação simples no espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon - Fluorolog 3*. A fenda da passagem de luz oriunda da lâmpada foi fechada para o registro desses espectros. Todos esses aparatos foram controlados *via* programa computacional *FluorEssence V3.5*. Os diagramas de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de*

l'Eclairage) foram determinados a partir dos espectros de emissão da luminescência e da luminescência persistente utilizando o programa computacional *SpectraLux 2.0* [7].

Para a realização das medidas de carregamento e decaimento da luminescência persistente as amostras foram previamente aquecidas até 400 °C em um ambiente ausente de iluminação para esvaziamento de todas as armadilhas presentes no material. Após a amostra atingir a temperatura ambiente foi dado início aos experimentos em um espectrofluorímetro *Spex-Fluorolog 2* com monocromadores duplos *SPEX 1680* e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (*front face*), a temperatura ambiente. No decaimento da luminescência persistente, após irradiação do material a passagem de luz da lâmpada foi bloqueada e iniciou-se a medição da intensidade da luminescência persistente em relação ao tempo. Os aparatos foram controlados via programa computacional *DM3000F*, com exceção da abertura e fechamento da passagem de luz que foi manual.

3.3.7. Espectroscopia na região do UV-UV vácuo utilizando radiação síncrotron

Os espectros de excitação e emissão da luminescência, bem como, o carregamento e decaimento da luminescência persistente utilizando radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) foram registrados na linha de luz TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, Brasil [8]. Os espectros de excitação e emissão foram registrados com energia incidente na faixa de 3,6 a 11,0 eV (~345 a 115 nm), a temperatura ambiente.

Os espectros de excitação também foram registrados utilizando uma fibra óptica *Ocean Optics* (diâmetro: 1 mm) conectada a uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928*, que opera com uma tensão de -1000 V, na região espectral de 185 a 900 nm. Na detecção dos espectros de

emissão foi utilizada a mesma fibra óptica *Ocean Optics* (diâmetro: 1 mm) só que agora conectada a um espectrômetro *Ocean Optics QE65000*.

As curvas de carregamento e decaimento da luminescência persistente foram registradas com uma fibra óptica *Ocean Optics* (diâmetro: 1 mm) conectada a uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928*, tempo de integração de 0,3 s e fenda no monocromador de excitação de 1 mm. Inicialmente, o material foi irradiado com a energia na região do UV-UV vácuo para obtenção da curva de carregamento da luminescência persistente. Após o carregamento, a irradiação foi cessada e o registro do decaimento da luminescência persistente foi iniciado. Vale ressaltar que todos os dados foram corrigidos pela corrente medida por um fotodiodo *Opto Diode SXUV100*.

3.3.8. Termoluminescência (TL)

As curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) foram registradas utilizando o equipamento *Daybreak TL Reader 1100* equipado com uma fotomultiplicadora *bialkali EMI 9235QA*, pertencente ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação do Instituto de Física da USP (LACIFID-IF-USP). As curvas foram registradas com taxa de aquecimento linear de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 50 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, com detecção na região espectral de emissão de 185 a 750 nm. Antes da realização das medidas os materiais foram previamente excitados em 254 ou 365 nm com uma lâmpada portátil EW-098 17-20 de 4 W de potência nominal. As curvas de termoluminescência (TL) foram deconvoluídas utilizando o programa *TLanal v1.0.3* [9,10].

Referências

1. LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General structure analysis system. 1.ed. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1994. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>
2. TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
3. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.
4. LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XAFS 1. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/xafs/beamlines/xafs1/> acessado 02/05/2016.
5. LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XAFS 1. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/xafs/beamlines/xafs2/> acessado 02/05/2016.
6. RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.
7. SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
8. LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. TGM. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/beamlines/uvsoftx/toroidal-grating-monochromator-tgm/> acessado 03/05/2016.
9. CHUNG, K.S.; CHOE, H.S.; LEE, J.I.; KIM, J.L.; CHANG, S.Y. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiation Protection Dosimetry*, v.115, n. 1-4, p. 345–349, 2005.
10. CHUNG, K.S. *TL Glow Curve Analyzer v.1.0.3*. 1.ed. South Korea: Korea Atomic Energy Research Institute e Gyeongsang National University, 2008.

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO

- 4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)
- 4.2. Espectroscopia Raman
- 4.3. Difração de raios X – método do pó (DRX) e refinamento *Rietveld*
- 4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)
- 4.5. *X-ray absorption near edge structure* (XANES) e *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS)

4. CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho foram investigadas a pureza de fase, cristalinidade, concentração de dopantes e impurezas, morfologia das partículas, estado de oxidação e localização dos íons dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS). As técnicas de caracterização utilizadas foram: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), espectroscopia Raman, difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), *X-ray absorption near edge structure* (XANES) e *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS).

4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho consiste na interação da radiação eletromagnética com a matéria em que são comumente observadas transições vibracionais. Esta técnica é utilizada para obtenção de informações das ligações químicas. Porém, só interagem com esta radiação os modos vibracionais de grupos funcionais com uma correspondente variação no momento de dipolo [1,2].

As frequências em que os grupos funcionais do material absorvem radiação descreve o sinal obtido em um espectro da intensidade da radiação em função do número de onda. A intensidade do sinal depende das regras de seleção para a transição vibracional e pode ser tratada em termos de absorbância, transmitância ou reflectância [1,2]. Neste trabalho a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais metal-oxigênio (M-O) e para comprovar a ausência de bandas atribuídas aos precursores ou impurezas.

4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do IR dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

Os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS) utilizando carvão ativado como susceptor podem atingir elevadas temperaturas (~ 1350 °C) em um tempo relativamente pequeno, o que pode dificultar o controle da síntese dos materiais luminescentes. Dessa maneira, H_3BO_3 e Na_2CO_3 foram utilizados como fluxos para melhorar as características dos materiais luminescentes sintetizados. No entanto, esses fluxos podem gerar impurezas no produto final ou reagir com os precursores dos materiais luminescentes. Portanto, a análise de espectroscopia de absorção na região do IR foi utilizada para avaliar a presença de precursores e impurezas formadas, bem como, comprovar a presença da ligação metal-ligante (Lu–O).

Os espectros de absorção na região do IR da matriz hospedeira Lu_2O_3 com e sem fluxo de H_3BO_3 (Figura 4.1) apresentam as bandas de absorção entre 450–650 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos Lu–O das unidades dos poliedros LuO_6 [3]. Além disso, o espectro do material Lu_2O_3 com fluxo de H_3BO_3 exibe bandas de absorção correspondentes as deformações angulares da ligação O–B–O dos grupos BO_3 (720 cm^{-1}) e ao estiramento dos tetraedros BO_4 (790–1250 cm^{-1}), característicos do material LuBO_3 na fase *vaterita* [4,5]. Vale informar que os espectros de absorção foram registrados na região de 400–4000 cm^{-1} e não apresentaram bandas de absorção na região de 2000–4000 cm^{-1} .

A estrutura cúbica do tipo-C do Lu_2O_3 é mantida após o tratamento térmico (Figura 4.1), contudo, impurezas de LuBO_3 na fase *vaterita* podem ser detectadas nos materiais preparados com fluxo de H_3BO_3 . Vale ressaltar que as bandas de absorção atribuídas ao LuBO_3 na fase *calcita* não foram observadas nos espectros dos materiais Lu_2O_3 preparados com 5,0 % m/m de fluxo de H_3BO_3 .

Figura 4.1. Espectros de absorção no infravermelho da matriz Lu_2O_3 preparada sem fluxo e com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , bem como, das matrizes LuBO_3 nas fases *vaterita* e *calcita*.

A Figura 4.2 mostra os espectros de absorção na região do IR dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , onde é observado perfis espectrais de absorção semelhantes ao da matriz Lu_2O_3 não dopada com H_3BO_3 5,0 % m/m. Portanto, os materiais Lu_2O_3 dopados apresentam a mesma estrutura após o

Figura 4.2. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método MASS com 5,0 % m/m de H_3BO_3 .

tratamento térmico, mas, também há a formação de impurezas de LuBO_3 na fase *vaterita* devido a interação do B_2O_3 formado pela decomposição do H_3BO_3 . A ausência de bandas de absorção referentes aos íons dopantes e co-dopantes são devido à baixa concentração.

Os espectros de absorção na região do IR dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com H_3BO_3 , Na_2CO_3 ou sem fluxo (Figura 4.3) apresentam as bandas entre $450\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento Lu–O [3]. Também é observada a presença das bandas de absorção atribuídas à deformação angular da ligação O–B–O dos grupos BO_3 (720 cm^{-1}) e de estiramento dos tetraedros BO_4 ($790\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$) oriundas do LuBO_3 na fase *vaterita*, quando utiliza fluxo de H_3BO_3 [4,5]. Ademais, não é observada a presença de bandas de absorção atribuídas aos nitratos (NO_3^-) e carbonatos (CO_3^{2-}) oriundos do precursor e fluxo, respectivamente. Isto indica que o tratamento térmico do material preparado pelo método MASS utilizando altas temperaturas ($\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$) é capaz de decompor todo nitrato e carbonato.

Figura 4.3. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS com precursores óxidos (a) ou nitratos (b) sem fluxo, com 5,0 % m/m de H_3BO_3 ou 5,0 % m/m de Na_2CO_3 .

4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman ocorre devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula ou de forma geral em compostos. Nesta técnica, a amostra é submetida a uma fonte de radiação monocromática, geralmente na região do espectro visível ou infravermelho próximo. Ao incidir radiação no material, há uma perturbação dos estados eletrônicos da rede, fazendo com que ocorra o espalhamento de luz. Ou seja, a diferença entre a espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia Raman é que na primeira trata-se de uma absorção e no Raman trata-se de um espalhamento inelástico da luz. O espalhamento de luz está relacionado a um momento de dipolo induzido na ligação entre os átomos, e é diretamente proporcional à variação da polarizabilidade da ligação com a vibração em questão [6-8].

O espalhamento de luz pode ocorrer de duas maneiras: o espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) e o espalhamento inelástico (espalhamento Raman). Esse último por sua vez apresenta duas formas distintas: o espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes (Figura 4.4).

Figura 4.4. Esquema de níveis de energia vibracional do processo de espalhamento Raman Stokes (a) e Raman anti-Stokes (b).

No espalhamento Stokes, a rede cristalina encontra-se em um estado vibracional fundamental, a interação com o fóton leva a um estado virtual, em seguida o fóton é espalhado inelasticamente, por fim, ocorre o decaimento para o primeiro estado vibracional excitado. No espalhamento anti-Stokes, a rede cristalina já se encontra em um estado vibracional excitado, o fóton perturba a rede, levando a um estado virtual, em seguida o fóton é espalhado inelasticamente e decai para o estado vibracional fundamental (Figura 4.4) [6-8].

A atividade Raman depende do momento de polarizabilidade de transição e não do momento de dipolo da ligação. Dessa forma, é possível observar transições sem variação de momento de dipolo na espectroscopia Raman, tornando a técnica complementar à espectroscopia de absorção na região do infravermelho [6-8]. Portanto, a espectroscopia Raman foi utilizada na caracterização dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) com objetivo de identificar a presença de linhas referentes a estrutura do óxido de lutécio, bem como, de possíveis impurezas.

4.2.1. Espectroscopia Raman dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

A Figura 4.5 mostra os espectros Raman da matriz Lu_2O_3 preparada com e sem fluxo de H_3BO_3 , bem como, do LuBO_3 nas fases *vaterita* e *calcita* preparado neste trabalho para utilizar como padrão. O espectro Raman do Lu_2O_3 com fluxo de H_3BO_3 5,0 % m/m exibe linhas de absorção em 120, 350, 390, 455, 500 e 610 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais Lu–O. Também é observado um pico de baixa intensidade em 265 cm^{-1} atribuído à deformação angular do grupo B–O–B do LuBO_3 na fase *vaterita*. No entanto, o pico de absorção de maior intensidade (385 cm^{-1}) do LuBO_3 na fase *calcita* foi atribuído à deformação angular de grupos BO_3 , que se encontra na mesma região espectral do pico de absorção também mais intenso proveniente do estiramento Lu–O da estrutura Lu_2O_3 (390 cm^{-1}) [9,10]. Portanto, não é possível

descartar a presença de impurezas de LuBO_3 na fase *calcita* no material Lu_2O_3 com H_3BO_3 5,0 % m/m.

Ademais, os dados de espectroscopia Raman corroboram com os dados de espectroscopia na região do IR, evidenciando a manutenção da estrutura original Lu_2O_3 após o tratamento térmico pelo método MASS. Embora nota-se a presença de impurezas de LuBO_3 na fase *vaterita* quando o material é tratado com fluxo de H_3BO_3 . Vale frisar a importância do fluxo de H_3BO_3 , uma vez que ele aumenta a intensidade e duração da luminescência persistente nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) (Capítulo 5).

Figura 4.5. Espectros Raman da matriz Lu_2O_3 preparada pelo método MASS sem fluxo e com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , bem como, dos materiais LuBO_3 nas fases *vaterita* e *calcita*.

4.3. Difração de raios X – método do pó (DRX) e refinamento *Rietveld*

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada para analisar a estrutura cristalina e a composição de materiais. Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda compreendidas entre 0,02 e 100 Å. Já o processo de difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Uma vez que os

comprimentos de onda desse tipo de radiação são da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico, o processo de difração torna-se válido. A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração. A interferência construtiva da radiação é intensificada pela periodicidade dos átomos em uma rede cristalina. Essa sequência periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos indexados através dos índices de Miller (hkl) [11,12].

Considere um feixe de raios X, monocromático, composto por raios paralelos, incidindo sobre um cristal formando um ângulo θ com sua superfície (Figura 4.6). Os raios X são espalhados pelos elétrons dos átomos em todas as direções. Ocorrera difração, particularmente em um ângulo θ com a superfície do cristal, quando a lei de *Bragg* for satisfeita. Onde λ é o comprimento de onda dos raios X e d a distância entre os planos atômicos. Para que ocorra a interferência construtiva, os raios devem estar a uma distância de um número inteiro de comprimentos de onda, que é a ordem de difração n .

Figura 4.6. Lei de *Bragg* e representação da difração de raios X por um cristal.

Quando a lei de *Bragg* não é satisfeita, a interferência é destrutiva. O objetivo fundamental da análise cristalográfica é determinar a localização de todos os átomos num cristal. A partir da

análise do feixe difratado é possível obter o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada célula unitária [11,12]. Utilizando bases de dados conhecidas, como ICSD–PDF (*Inorganic Crystal Structure Database – Powder Diffraction File*), é possível comparar o resultado obtido com estruturas conhecidas e identificar o material cristalino.

Um dos métodos de difração de raios X utilizados para análise de materiais é o método do pó, onde o material analisado consiste em vários cristais pequenos orientados randomicamente. Dessa forma, os planos cristalinos do material também ficam distribuídos aleatoriamente e, dentre eles, alguns estarão posicionados adequadamente para interagir com os raios X incidentes e difratar para o detector [11,12].

Uma forma de analisar quantitativamente difratogramas de policristais é utilizando o refinamento *Rietveld*. Esse método de refinamento computacional tem objetivo de obter valores para os parâmetros refinados da estrutura cristalina de um material, a partir dos dados coletados na difração. Basicamente, considera-se um padrão de difração calculado para comparar com aquele registrado experimentalmente. O padrão calculado é obtido através de um modelo estrutural já conhecido e comparado ponto a ponto com a amostra analisada, mesmo que seja na ausência de picos de difração. Dessa forma, não é possível refinar estruturas desconhecidas por esse método. Os ajustes realizados por esse método levam em conta os parâmetros: instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo e comprimento de onda da radiação incidente); estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamento e ocupação atômica *etc.*) e das características físicas da amostra (tamanho do cristalito e a microdeformação) [13-15].

No refinamento de *Rietveld* é utilizado o método por mínimos quadrados até que o melhor ajuste entre todo o padrão de difração experimental e calculado seja obtido. O ajuste é feito minimizando o resíduo M :

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2 \quad (4.1)$$

que consiste na diferença entre o dado calculado (y^{calc}) e o dado observado no i -ésimo ponto (y^{obs}) do difratograma. Além disso, W_i é o peso estatístico e c é o fator de escala global. A quantidade y^{obs} é obtida diretamente a partir dos dados coletados no difratograma de raios X, já a quantidade y^{calc} é fornecida pela [Equação 4.2](#):

$$y^{calc} = S_R \sum_p S_p Ab \sum_K |F(hkl)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) As L_k P_k + y_{bi} \quad (4.2)$$

Na [Equação 4.2](#) estão inclusos os efeitos de rugosidade de superfície (S_R), o fator de escala para fase p (S_p), o fator de absorção (Ab), o fator de estrutura ($F(hkl)$), o perfil do pico de difração ($\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$), a assimetria de perfil (As), o fator de Lorentz, polarização e multiplicidade (L_k), orientação preferencial (P_k) e contribuição da radiação de fundo (y_{bi}) [15].

O melhor ajuste do padrão calculado em relação ao experimental depende, além de um modelo adequado, de um mínimo global a ser atingido. Para verificar se o refinamento está satisfatório, alguns parâmetros são úteis para essa análise, como o R_{wp} ([Equação 4.3](#)):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (4.3)$$

O parâmetro R_{wp} é utilizado para avaliar a qualidade do refinamento calculando, a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto. No caso de um modelo ideal, o valor de $(y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$ é igual a 1 e então R_{wp} é representado pelo índice R_{exp} ([Equação 4.4](#)):

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (4.4)$$

onde N é o número de pontos coletados.

A partir das grandezas R_{wp} e R_{exp} , é possível atribuir outro fator de qualidade do ajuste chamado χ^2 (Equação 4.5). Um problema referente a este fator é que quando R_{exp} é pequeno, provenientes de uma boa coleta de dados, há a possibilidade de superestimar valores de χ^2 . O contrário também é válido, valores elevados de R_{exp} implicam em baixos valores de χ^2 . Devido a esse problema, é importante avaliar visualmente a concordância de dados entre o ajuste realizado e o dado experimental.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4.5)$$

Além dos índices mencionados, outro parâmetro pode ser útil como o R_p , dado pela Equação 4.6. Este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e do dado experimental ponto a ponto [15-17].

$$R_p = \frac{\sum |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum y_i^{obs}} \quad (4.6)$$

Vale ressaltar que a função de perfil utilizada nos refinamentos *Rietveld* neste trabalho foi de pseudo-Voigt modificada (Equação 4.7):

$$\phi_m = \eta L(\Gamma) + (1 - \eta)G(\Gamma) \quad (4.7)$$

A função utilizada consiste na equação de pseudo-Voigt comum (Equação 4.8), entretanto, a largura à meia altura do pico (FWHM, *Full width at half maximum*) é descrita por Thompson e colaboradores [18], e considera alargamentos distintos para o alargamento total do perfil Γ .

$$\phi = \eta L + (1 - \eta)G \quad (4.8)$$

Esse alargamento total é provocado por duas componentes, uma Gaussiana Γ_G e outra Lorentziana Γ_L . O parâmetro de mistura η é modificado e passa a ser acoplado com as duas componentes Γ_G e Γ_L . Dessa forma, é possível obter a Equação 4.9 que representa a FWHM Lorentziana:

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (4.9)$$

onde Y descreve contribuições relativas à microdeformação. Já X descreve contribuições para o alargamento devido ao tamanho médio do cristalito. No caso da [Equação 4.10](#), ela representa o alargamento Gaussiano Γ_G :

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (4.10)$$

as variáveis U , V e W são coeficientes descritos por Caglioti e colaboradores [19]. Os valores dessas variáveis foram obtidos utilizando padrão LaB₆ e não foram variados em relação aos refinamentos realizados neste trabalho. Ademais, a componente P é a modificação realizada para o alargamento Gaussiano devido ao tamanho dos cristalitos [20].

Portanto, a técnica de difração de raios X – método do pó foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais Lu₂O₃:TR³⁺,M (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelos métodos MASS e cerâmico. O objetivo principal é investigar a formação das fases dos materiais luminescentes e a presença de impurezas através da comparação das reflexões registradas com aquelas dos padrões reportados na literatura (ICSD–PDF). Ademais, os refinamentos *Rietveld* dos difratogramas realizados com radiação síncrotron foram utilizados para quantificar as fases presentes no material estudado, parâmetros de rede, volume da célula unitária, posições atômicas na célula unitária, distâncias de ligação e tamanho médio do cristalito.

4.3.1. Difração de raios X e refinamento *Rietveld* dos materiais Lu₂O₃:TR³⁺,M

Os dados de DRX foram obtidos para os materiais Lu₂O₃:TR³⁺,M (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método cerâmico ([Figura 4.7](#)) com intuito de comparar com aqueles obtidos para os materiais preparados por MASS ([Figura 4.8](#)). Todos os difratogramas dos materiais preparados pelo método cerâmico ou MASS apresentam a estrutura Lu₂O₃ cúbica

do tipo C ($\text{C-Lu}_2\text{O}_3$) com grupo espacial $Ia\bar{3}$ (PDF, ICSD, #43-1021 [21]). Além disso, os materiais preparados com fluxo de H_3BO_3 apresentam impurezas de LuBO_3 hexagonal na fase *vaterita* com grupo espacial $P6_3/mmc$ (PDF, ICSD, #74-1938 [22]). Através dos difratogramas dos materiais, não é possível observar influências significativas dos dopantes, bem como, dos co-dopantes nas estruturas formadas. É importante evidenciar que os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ preparados pelo método MASS na faixa de apenas 22 a 26 min apresentam estruturas cristalinas similares aos mesmos materiais preparados pelo método cerâmico após 12 h de aquecimento à 1150 °C.

Figura 4.7. Difratogramas de raios X da matriz Lu_2O_3 com 5,0 % m/m de H_3BO_3 e sem fluxo, bem como, dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 preparados pelo método cerâmico. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* foram obtidos da literatura [21,22].

O método MASS induz um rápido aquecimento e uma temperatura elevada o suficiente (~ 1350 °C) para decomposição do H_3BO_3 em B_2O_3 . O óxido de boro formado é fundido e age como meio líquido à elevadas temperaturas. A formação do LuBO_3 na fase *vaterita* ocorre devido a reação do B_2O_3 com o precursor Lu_2O_3 . No entanto, a utilização do fluxo de H_3BO_3 é necessária para obter materiais com luminescência persistente mais eficientes (Capítulo 5).

Figura 4.8. Difratomogramas de raios X da matriz Lu_2O_3 sem fluxo e com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , bem como, dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 preparados pelo método MASS. Os padrões de difração das estruturas referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* foram obtidos da literatura [21,22].

Os dopantes (Pr^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) e co-dopantes (Ca^{2+} e Hf^{IV}) alocam-se nos sítios C_2 e S_6 da estrutura Lu_2O_3 cúbica do tipo C. Contudo, a substituição dos íons Lu^{3+} (raio iônico: 0,861 Å em NC: 6) pelos co-dopantes Ca^{2+} e Hf^{IV} (raios iônicos: 1,000 e 0,710 Å, respectivamente, em NC: 6) podem gerar maiores distorções na rede cristalina da matriz Lu_2O_3 que os dopantes Pr^{3+} ,

Eu^{3+} e Tb^{3+} (raios iônicos: 0,990 , 0,947 e 0,923 Å, respectivamente, em NC: 6), tanto pelas diferenças de raio quanto pela compensação de carga [23]. É observado que os íons metálicos obedecem a *Lei de Vegard* que estabelece uma diferença de até 15 % entre os raios dos íons dopantes e do cátion da matriz para completa solubilização, com exceção do Hf^{IV} que é de apenas 17 % [24,25]. Portanto, é possível confirmar que não foi detectado segregação de fases nos materiais dopados e co-dopados, como ilustrado nas Figuras 4.7 e 4.8. Os picos das fases formadas não apresentam deslocamentos também após as dopagens e co-dopagens, indicando que não há grandes distorções na rede cristalina das estruturas formadas. Vale salientar que os dopantes e co-dopantes utilizados estão em baixa concentração na matriz hospedeira de Lu_2O_3 e não é detectada a influência desses íons pela técnica de difração de raios X.

Com objetivo de investigar as mudanças estruturais da rede cristalina dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ tratados por MASS em diferentes tempos de síntese, o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ com 5,0 % m/m de H_3BO_3 foi utilizado como modelo (Figura 4.9). Antes do aquecimento por MASS, é possível observar as fases Lu_2O_3 cúbica do tipo C com grupo espacial $Ia\bar{3}$ (PDF, ICSD, #43-1021 [21]) e H_3BO_3 trigonal com grupo espacial $P3_2$ (PDF, ICSD, #72-3608 [26]). Os picos presentes no material antes do aquecimento são alargados comparados com os mesmos picos após o tratamento térmico, indicando que antes do aquecimento o material apresenta cristalitos menores. Também não é observado picos de difração referentes as fases cristalinas dos precursores Tb_4O_7 e CaO devido à baixa concentração do dopante e co-dopante.

Nota-se que após 2 min de tratamento térmico por MASS o sistema atinge ~ 1000 K e o fluxo de H_3BO_3 é totalmente degradado (Figura 4.9 e 4.10). Ao aumentar o tempo de síntese, a temperatura no sistema aumenta chegando até ~ 1620 K. A cristalinidade e o tamanho médio dos cristalitos do material Lu_2O_3 aumentam com o aumento da temperatura, evidenciado pela maior intensidade e menor largura dos picos de difração, respectivamente. Além disso, após 6 min de síntese no micro-ondas inicia-se a formação da estrutura LuBO_3 na fase *vaterita*.

Figura 4.9. Difrátogramas de raios X dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 preparados pelo método MASS em diferentes tempos de síntese. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , H_3BO_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* e *calcita* foram obtidos da literatura [21,22,26,27].

Figura 4.10. Temperatura do sistema durante a síntese pelo método MASS do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 detectada com um pirômetro.

Devido a matriz hospedeira de Lu_2O_3 reagir com o fluxo de H_3BO_3 , foram preparados os materiais Lu_2O_3 não dopados com diferentes quantidades de H_3BO_3 (0; 2,5; 5,0 e 10 % m/m) tratados termicamente por MASS. A pureza de fase destes materiais e do Lu_2O_3 (CSTARM) foram investigadas por difração de raios X utilizando radiação síncrotron e os refinamentos *Rietveld* calculados (Figura 4.11) a partir de valores iniciais já reportados [21,22,27] e utilizando o *software* *EXPGUI/GSAS* [28,29]. Todos os refinamentos mostram uma boa convergência e os parâmetros que regulam a qualidade do refinamento (R_{wp} , R_p , R_{exp} e χ^2 , Tabela 4.1), bem como, as coordenadas atômicas, ocupações e fatores de temperatura isotópicas são bastante satisfatórios (Tabela A1).

Figura 4.11. Difratomogramas de raios X utilizando radiação síncrotron (λ : 1,61332 Å) incluindo os refinamentos *Rietveld* do Lu_2O_3 (CSTARM) e Lu_2O_3 com fluxo de H_3BO_3 (0; 2,5; 5,0 e 10 % m/m) preparado pelo método MASS. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* e *calcita* foram obtidos da literatura [21,22,27].

Tabela 4.1. Dimensões das células unitárias, volume, largura a meia altura (FWHM), R_{wp} , R_p , R_{exp} e χ^2 obtidos por refinamento *Rietveld* a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron do Lu₂O₃ (CSTARM) e da matriz Lu₂O₃ preparada pelo método MASS.

	Lu ₂ O ₃ (CSTARM)	Lu ₂ O ₃ 0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 2,5 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 5,0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 5,0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 10,0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 10,0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 10,0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 10,0 % m/m H ₃ BO ₃	
Fórmula	C-Lu ₂ O ₃	C-Lu ₂ O ₃	C-Lu ₂ O ₃	LuBO ₃ <i>vaterita</i>	C-Lu ₂ O ₃	LuBO ₃ <i>vaterita</i>	C-Lu ₂ O ₃	LuBO ₃ <i>vaterita</i>	LuBO ₃ <i>calcita</i>	
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Hexagonal	Cúbico	Hexagonal	Cúbico	Hexagonal	Trigonal	
Grupo Espacial, Z	<i>Ia</i> $\bar{3}$, 16	<i>Ia</i> $\bar{3}$, 16	<i>Ia</i> $\bar{3}$, 16	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> , 2	<i>Ia</i> $\bar{3}$, 16	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> , 2	<i>Ia</i> $\bar{3}$, 16	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> , 2	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> , 6	
Fração Cristalina / % m·m ⁻¹	-	-	91	9	85	15	66	29	5	
Parâmetros de rede	a	10,3909 (± 1.10 ⁻⁴)	10,3911 (± 1.10 ⁻⁴)	10,3902 (± 1.10 ⁻⁴)	3,7282 (± 1.10 ⁻⁴)	10,3912 (± 1.10 ⁻⁴)	3,7284 (± 1.10 ⁻⁴)	10,3912 (± 1.10 ⁻⁴)	3,7272 (± 1.10 ⁻⁴)	4,9140 (± 1.10 ⁻⁴)
	c	-	-	-	8,7220 (± 7.10 ⁻⁴)	-	8,7288 (± 4.10 ⁻⁴)	-	8,7219 (± 1.10 ⁻⁴)	16,2112 (± 3.10 ⁻⁴)
Volume da Célula Unitária / Å ³	1121,9 (± 0,1)	1122,0 (± 0,1)	1121,7 (± 0,1)	105,0 (± 0,1)	1122,0 (± 0,1)	105,1 (± 0,1)	1122,0 (± 0,1)	104,9 (± 0,1)	339,0 (± 0,1)	
FWHM do pico em 31,2° do C-Lu ₂ O ₃ / °	0,1982	0,0873	0,0849	-	0,0832	-	0,1047	-	-	
R _{wp} / %	9,87	9,19		9,80		9,83		9,08		
R _p / %	6,17	6,70		7,40		7,07		6,72		
R _{exp} / %	6,36	7,37		6,87		8,05		7,16		
χ ²	2,407	1,556		2,035		1,490		1,610		

Durante o refinamento *Rietveld* houve uma dificuldade na conversão dos dados teóricos com os experimentais, que pode ser justificada por problemas com a linha base devido à menor aceleração do feixe de luz síncrotron ao longo do tempo (Tabela 4.1 e Tabela A1). Além disso, no tratamento térmico por MASS ocorreu a formação de CO₂ devido a combustão do carvão ativado, que é absorvido pelo Lu₂O₃ e pode influenciar na sua estrutura cristalina.

Fica evidente que todos materiais mantêm a estrutura Lu₂O₃ cúbica do tipo C com grupo espacial $Ia\bar{3}$ (PDF, ICSD, #43-1021 [21], Figura 4.11). No entanto, o H₃BO₃ forma impurezas de LuBO₃ hexagonal na fase *vaterita* com grupo espacial $P6_3/mmc$ (PDF, ICSD, #74-1938 [22]) em todas quantidades de fluxo. Quando é utilizado 10 % m/m de H₃BO₃ a estrutura LuBO₃ trigonal na fase *calcita* com grupo espacial $R\bar{3}cH$ (PDF, ICSD, #72-1053 [27]) também se torna presente.

As impurezas de LuBO₃ na fase *vaterita* foram quantificadas pelos refinamentos *Rietveld* (Tabela 4.1 e Figura 4.12), e as quantidades aumentam linearmente com o aumento da quantidade de fluxo. Em relação ao total de impurezas de LuBO₃ (*vaterita* e *calcita*), os materiais preparados com H₃BO₃ 2,5 e 10,0 % m/m têm praticamente as mesmas quantidades de impurezas comparados com os valores teóricos (quando todo fluxo de H₃BO₃ reage com Lu₂O₃). No entanto, o material preparado com H₃BO₃ 5,0 % m/m tem uma deficiência de 4 % m/m de fração cristalina de LuBO₃ comparado ao teórico.

A deficiência de boro pode ser explicada pela elevada temperatura (~ 1350 °C) da síntese por MASS, a qual é suficiente para evaporar parcialmente o B₂O₃, sugerindo uma menor quantidade de LuBO₃ formado. Este resultado também pode ser devido a formação de LuBO₃ na fase *calcita* que não é detectado, pois pode estar no limite de detecção da técnica de DRX (Figure 4.11). Além disso, todo B₂O₃ formado pode não ter reagido com o Lu₂O₃.

Figura 4.12. Relação entre o fluxo de H_3BO_3 utilizado na síntese da matriz Lu_2O_3 pelo método MASS e as frações em massa de $LuBO_3$ (*vaterita* e total) obtidos pelos refinamentos *Rietveld*.

Os parâmetros de rede, distâncias interatômicas e volume dos poliedros do Lu_2O_3 (99,99%; CSTARM) e dos materiais preparados pelo método MASS com e sem fluxo também foram obtidos pelos refinamentos *Rietveld* (Tabela 4.1 e Tabela A2). Os materiais preparados apresentaram valores do parâmetro de rede a similares comparados com o do C- Lu_2O_3 (CSTARM). Portanto, após o tratamento térmico da matriz Lu_2O_3 por MASS não foi observado alterações no parâmetro de rede do C- Lu_2O_3 , bem como, quando foi utilizado o fluxo de H_3BO_3 na síntese.

Além disso, todas as distâncias interatômicas da estrutura C- Lu_2O_3 são similares nos materiais, exceto para $d_{Lu1-O1}(C_2)$ e $d_{Lu2-O1}(S_6)$ que apresentam comportamento inverso (Tabela A2 e Figura 4.13). A variação na distância $d_{Lu2-O1}(S_6)$ induz a um elevado impacto no volume do poliedro LuO_6 do sítio S_6 , pois o sítio é representado por essa única distância de ligação Lu–O. Já o sítio de simetria C_2 da estrutura C- Lu_2O_3 é representado por 3 distâncias de ligação diferentes de Lu–O. Dessa maneira, a variação do valor d_{Lu1-O1} não apresenta um impacto muito elevado no volume do poliedro deste sítio. Deve-se considerar que os íons Lu^{3+} se mantêm praticamente na mesma posição dentro da célula unitária e que os íons O^{2-} variam consideravelmente de posição (Tabela A1). Isto é devido à baixa densidade de elétrons dos íons

O^{2-} que aumenta a incerteza nas suas posições. Portanto, não foi possível elucidar a influência dos íons B^{3+} na estrutura C- Lu_2O_3 pelo refinamento *Rietveld*.

Figura 4.13. Representação da estrutura Lu_2O_3 cúbica do tipo C utilizando o *software VESTA* [30], e os dois sítios C_2 e S_6 com as distâncias de ligação Lu–O da matriz Lu_2O_3 preparada com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m.

A fórmula de Scherrer, utilizada para calcular o tamanho médio de cristalito, não é completamente confiável quando os cristalitos apresentam tamanho na ordem de várias centenas de nanômetros. Portanto, os valores de largura a meia altura (*Full Width at Half-Maximum*, FWHM) do pico de difração mais intenso da estrutura C- Lu_2O_3 (Tabela 4.1) foram comparados de acordo com o método reportado na literatura [31]. Este pico de difração está em $31,2^\circ$ e é atribuído ao plano de difração (222) da estrutura C- Lu_2O_3 . O Lu_2O_3 (CSTARM) apresenta maior valor de FWHM quando comparado com os materiais após o aquecimento pelo método MASS. Este resultado indica que o tratamento térmico aumenta o tamanho médio do cristalito. No entanto, os valores de FWHM são próximos para os materiais com diferentes quantidades de fluxo de H_3BO_3 e sem fluxo. Isto sugere que a adição de fluxo de H_3BO_3 não causa alteração considerável no tamanho dos cristalitos.

A Figura 4.14 apresenta os difratogramas de raios X utilizando radiação síncrotron dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS sem fluxo, com fluxo de H_3BO_3 ou de Na_2CO_3 a partir de precursores óxidos ou nitratos. Foram realizados os

refinamentos *Rietveld* a partir de valores iniciais já reportados [21,22,27]. Todos os refinamentos apresentam boa correlação entre os dados experimentais e calculados, como indicado pelos valores dos fatores de qualidade que regulam o refinamento (Tabela 4.2), as coordenadas atômicas, ocupações e fatores de temperatura isotópicas (Tabela A3). Apesar do bom refinamento do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado a partir de óxidos com fluxo de Na_2CO_3 , seu valor χ^2 é elevado, pois está superestimado como indicado pela elevada contagem em seu difratograma e o pequeno valor de R_{exp} (Figura 4.14 e Tabela 4.2). Os refinamentos *Rietveld* apresentaram dificuldades na conversão dos dados teóricos com os experimentais oriundos da linha base devido à menor aceleração do feixe de luz síncrotron ao longo do tempo e a absorção de CO_2 pelo Lu_2O_3 durante a combustão do carvão ativado na síntese por MASS.

Figura 4.14. Difratogramas de raios X utilizando radiação síncrotron (λ : 1,61332 Å) incluindo os refinamentos *Rietveld* dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos (a) ou nitratos (b) com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo. Os padrões de difração das estruturas de referência Lu_2O_3 , LuBO_3 na fase *vaterita* e *calcita* foram obtidos da literatura [21,22,27].

Os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) exibem a estrutura cúbica C- Lu_2O_3 com grupo espacial $Ia\bar{3}$ (PDF, ICSD, #43-1021 [21]). Contudo, os fósforos preparados com fluxo

de H_3BO_3 5,0 % m/m partindo de nitratos ou óxidos apresentam impurezas de LuBO_3 hexagonal na fase *vaterita* com grupo espacial $P6_3/mmc$ (PDF, ICSD, #74-1938 [22], Figura 4.14). A impureza de LuBO_3 na fase *vaterita* foi quantificada pelos refinamentos *Rietveld* (Tabela 4.2) e representam 15 % m/m da fase cristalina em ambos materiais preparados a partir de óxidos ou nitratos.

Os parâmetros de rede, distâncias interatômicas e volume dos poliedros dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS sem fluxo, com fluxo de H_3BO_3 ou de Na_2CO_3 a partir de precursores óxidos ou nitratos estão apresentados na Tabelas 4.2 e Tabela A4. Os materiais têm valores similares para o parâmetro de rede a da estrutura C- Lu_2O_3 . Além disso, as distâncias interatômicas e volume dos poliedros LuO_6 no sítio C_2 e no sítio S_6 não variam consideravelmente para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados com diferentes precursores e fluxos. Isto evidencia que os precursores e fluxos não influenciam consideravelmente a estrutura do sesquióxido C- Lu_2O_3 .

Os valores de FWHM do pico de difração mais intenso da estrutura C- Lu_2O_3 em $31,2^\circ$, referente ao plano de difração (222), foram calculados para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados com diferentes precursores e fluxos (Tabela 4.2). É possível observar que os materiais preparados a partir de nitratos apresentam FWHM maior que os respectivos materiais preparados com precursores óxidos. Portanto, os valores de tamanho médio de cristalito dos materiais partindo de nitratos são menores que os dos materiais partindo de óxidos. Estes resultados podem ser explicados devido a evolução de NO_x , quando os nitratos de terras raras são decompostos durante o tratamento térmico pelo método MASS. Além disso, os óxidos precursores devem exibir maiores tamanhos de cristalitos que os dos óxidos formados na decomposição dos $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

No caso dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS sem fluxo, seus difratogramas exibem picos de difração com maiores valores de FWHM quando

Tabela 4.2. Dimensões das células unitárias, volume, largura a meia altura (FWHM), R_{wp} , R_p , R_{exp} e χ^2 obtidos por refinamento Rietveld a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%).

Precusores		Óxidos				Nitratos			
Fluxo	Sem fluxo	5,0 % m/m Na2CO3	5,0 % m/m H3BO3		Sem fluxo	5,0 % m/m Na2CO3	5,0 % m/m H3BO3		
Fórmula	C-Lu2O3	C-Lu2O3	C-Lu2O3	LuBO3 vaterita	C-Lu2O3	C-Lu2O3	C-Lu2O3	LuBO3 vaterita	
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Hexagonal	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Hexagonal	
Grupo Espacial, Z	Ia3̄, 16	Ia3̄, 16	Ia3̄, 16	P63/mmc, 2	Ia3̄, 16	Ia3̄, 16	Ia3̄, 16	P63/mmc, 2	
Fração Cristalina / % m·m-1	-	-	85	15	-	-	85	15	
Parâmetros de rede	A	10,3914 (± 1.10-4)	10,3911 (± 1.10-4)	10,3906 (± 1.10-4)	3,7272 (± 1.10-4)	10,3910 (± 1.10-4)	10,3914 (± 1.10-4)	10,3911 (± 1.10-4)	3,7284 (± 1.10-4)
	C	-	-	-	8,7258 (± 2.10-4)	-	-	-	8,7288 (± 4.10-4)
Volume da Célula Unitária / Å³	1122,1 (± 0,1)	1122,0 (± 0,1)	1121,8 (± 0,1)	105,0 (± 0,1)	1122,0 (± 0,1)	1122,1 (± 0,1)	1122,0 (± 0,1)	105,1 (± 0,1)	
FWHM do pico em 31,2° do C-Lu2O3 / °	0,0903	0,0843	0,0844	-	0,1170	0,0949	0,0931	-	
Rwp / %	7,90	7,84		8,85	8,40	8,76		9,80	
Rp / %	5,84	5,66		5,74	6,33	6,61		7,06	
Rexp / %	7,77	3,84		7,79	7,69	8,22		8,05	
χ²	1,033	4,164		1,289	1,194	1,135		1,481	

comparados com os dos materiais preparados com fluxo de H_3BO_3 ou Na_2CO_3 (Tabela 4.2). Isto indica que os materiais sintetizados com fluxo têm tamanhos médio de cristalito maiores quando comparados com aqueles preparados sem fluxo. Isto é oriundo da fusão dos fluxos que promove maior interação entre as partículas de óxido de lutécio gerando cristais maiores.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização que parte do princípio da interação de um feixe de elétrons com um material para geração de uma imagem que varia de escala micrométrica a submicrométrica. O feixe de elétrons é gerado termoionicamente ou por emissão de campo, e são acelerados por uma diferença de potencial (0,3 a 30 keV) percorrendo o equipamento. O sistema é mantido sob vácuo para não ocorrer interação do feixe com partículas do ar [32-34].

Os percursos dos elétrons gerados são corrigidos por lentes condensadoras e o foco ajustado por lentes objetivas, que na verdade são bobinas eletromagnéticas que interagem com o feixe. Na colisão dos elétrons com a amostra são gerados uma série de sinais (Figura 4.15) e, dentre eles, os mais utilizados para obter informações são: elétrons retroespalhados, elétrons secundários e emissão de raios X. Elétrons retroespalhados são gerados pela interação com átomos mais externos da amostra, onde não perdem energia, apenas seu momento é variado. No caso de elétrons secundários, ocorre a interação com átomos de camadas mais internas do material e estes acabam perdendo energia. Esses dois tipos de elétrons são captados por detectores onde varrem cada ponto de uma determinada região. Os detalhes da imagem e resolução no MEV são determinados não pelo tamanho da sonda eletrônica em si, mas pela magnitude da interação com o volume da amostra [32-34].

Figura 4.15. Fenômenos gerados na interação do feixe de elétrons com a amostra.

O microscópio eletrônico de varredura, além de produzir imagens, pode ser utilizado para determinar a composição do material pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (*energy dispersive spectroscopy*, EDS). Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos íons são excitados. Quando esses elétrons retornam para o estado fundamental, libera-se energia na região de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a radiação raio X. Como as transições eletrônicas dos elementos possuem energias características, é possível determinar quais os elementos presentes na amostra e assim identificar a composição do material [35].

Neste trabalho a técnica MEV foi utilizada como ferramenta na caracterização morfológica dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ preparados pelos métodos cerâmico e MASS. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) também foi utilizada durante a realização das micrografias com o intuito de obter informações a respeito da distribuição dos elementos que compõem os materiais.

4.4.1. MEV e EDS dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

As micrografias da matriz Lu_2O_3 preparada pelo método MASS sem fluxo e com fluxo de 5,0 % m/m H_3BO_3 (Figura 4.16 a,b, respectivamente) foram obtidas através da deposição dos materiais sobre um *stub* de carbono sem dispersão prévia. As partículas da matriz Lu_2O_3 preparada sem fluxo são menores que as partículas preparadas com fluxo de H_3BO_3 . A micrografia MEV da matriz sintetizada sem fluxo exhibe aglomerados com vários contornos de grãos bem definidos, enquanto que a matriz preparada com fluxo de H_3BO_3 apresenta superfície lisa e de baixa porosidade.

O método MASS pode dificultar o controle morfológico do material formado durante a síntese devido o rápido processo de sinterização. Dessa maneira, o fluxo de H_3BO_3 foi utilizado para minimizar este problema uma vez que o fluxo age como um meio líquido a elevadas temperaturas, promovendo uma eficiente agregação das partículas. A pequena área superficial do Lu_2O_3 preparado com fluxo de H_3BO_3 (Figura 4.16 b) diminui a quantidade de grupos hidroxila na superfície do óxido, conseqüentemente, pode ocorrer a diminuição da taxa de decaimento não radiativo na luminescência. Este efeito pode melhorar a intensidade da luminescência do fósforo [36].

Mapeamentos de EDS foram realizados para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) na borda K do cálcio e nas bordas L dos terras raras (Figura 4.16 c,d,e,f). No entanto, não foi realizado o mapeamento de EDS para o háfnio devido suas bordas se sobreporem com as bordas do lutécio. É observado que todos os íons estão homogeneamente distribuídos e não há concentração local de nenhum íon dopante nestas imagens. A distribuição homogênea dos dopantes na matriz é muito importante devido influenciar diretamente na intensidade da luminescência. A concentração local de dopantes pode levar à supressão da luminescência, por exemplo, em processos como a relaxação cruzada [37].

Figura 4.16. Micrografias eletrônica de varredura do material Lu_2O_3 não dopado preparado sem fluxo (a) e com fluxo de 5,0 % m/m de H_3BO_3 (b). Mapeamento de EDS na borda K do Ca (c) e L do Tb (d) no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (1,0 & 1,5 mol-%). Mapeamento de EDS na borda L do Pr (e) no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (1,0 & 0,1 mol-%) e na borda L do Eu (f) no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2,0 mol-%).

Uma vez que o tamanho e a forma dos materiais são de grande importância para as suas potenciais aplicações, a morfologia dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS com diferentes fluxos e diferentes precursores foram investigados através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.17). As micrografias eletrônica de varredura indicam que os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) são formados por aglomerados de partículas esféricas. A elevada densidade dos materiais

preparados é causada pelo aquecimento dielétrico de micro-ondas que atinge temperaturas de $\sim 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e gera o aquecimento interno dos materiais absorvedores da radiação micro-ondas.

Figura 4.17. Micrografias eletrônica de varredura dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos (a,b,c) ou nitratos (d,e,f) sem fluxo, com fluxo de Na_2CO_3 5,0 % m/m e H_3BO_3 5,0 % m/m.

Os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) sintetizados a partir de nitratos (Figura 4.17 d,e,f) exibem partículas de tamanhos menores e mais porosas que as partículas dos respectivos materiais sintetizados a partir de óxidos (Figura 4.17 a,b,c) devido a geração de gases NO_x durante a decomposição dos nitratos precursores. Também é possível observar partículas mais porosas e com tamanhos menores nos materiais preparados com fluxo de Na_2CO_3 (Figuras 4.17 b,e) do que nos materiais preparados sem fluxo ou com fluxo de H_3BO_3 , devido a geração de CO_2 durante a decomposição do fluxo de Na_2CO_3 . Por outro lado, os fósforos preparados com H_3BO_3 (Figuras 4.17 c,f) exibem partículas maiores que as partículas dos materiais preparados sem fluxo ou com Na_2CO_3 proveniente da agregação gerada pelo fluxo de H_3BO_3 . Isto ocorre porque o B_2O_3 (produto da decomposição do H_3BO_3) atua como meio líquido a elevadas temperaturas de síntese [38].

4.5. *X-ray absorption near edge structure (XANES) e Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)*

A Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS, *X-ray Absorption Fine Structure*) é uma ferramenta poderosa para o estudo, em escala atômica e molecular, da estrutura local em torno de elementos selecionados que estão presentes em um material. Essa técnica pode ser utilizada não só para cristais, mas também para: sistemas amorfos, vidros, quasicristais, filmes desordenados, membranas, soluções, líquidos, metaloproteínas e até mesmo gases. Esta versatilidade permite a aplicação dessa técnica em diversas áreas, como: química, física, biologia, biofísica, medicina, engenharia *etc.* [39].

Basicamente, a medida de XAFS é realizada medindo o coeficiente de absorção de raios X, $\mu(E)$, que descreve a quantidade de radiação absorvida em função da energia de raios X, E . Geralmente, $\mu(E)$ diminui lentamente com o aumento da energia, pois os raios X aumentam sua penetração no material. No entanto, em energias específicas, que são características de cada elemento, existem um aumento repentino das absorções que é chamado de borda de absorção de raios X. Esse processo ocorre quando um fóton de raios X tem energia suficiente para liberar elétrons de orbitais internos de um átomo (Figura 4.18) [39,40].

Figura 4.18. Esquema ilustrado da absorção de raios X por um elemento, seguido da ejeção de um elétron de camada interna (adaptado da ref. [41]).

Após a absorção, o átomo fica no estado excitado com um buraco em sua camada interna. No estado excitado, eventualmente um elétron mais externo retorna para a camada onde há o buraco e ocorre o fenômeno de fluorescência de raios X. As energias de emissão geradas na fluorescência de raios X são características de cada átomo, assim como na absorção, e podem ser usadas para identificar os átomos no material. Portanto, a medição de XAFS pode ser na forma de absorção ou através da fluorescência de raios X do átomo.

O espectro de XAFS ([Figura 4.19](#)) é tipicamente dividido em três componentes: região de pré-borda, região de *X-ray absorption near edge structure* (XANES) e região de *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS). A região de pré-borda consiste em transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia para liberar um elétron de caroço e apenas ocorrem quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm pouca probabilidade de ocorrer, produzindo somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata da transição irá depender de fatores como: estado de oxidação, sitio de simetria e natureza de ligação [\[39-42\]](#).

Figura 4.19. Região da pré-borda, XANES e EXAFS em um espectro XAFS (adaptado da ref. [\[43\]](#)).

Transições para o estado contínuo, não localizados no átomo absorvedor, correspondem a região de XANES e EXAFS, onde há absorção de energia maior que a energia para liberar um elétron de caroço. Nessas regiões, o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma

de energia cinética. A região XANES está compreendida na faixa de até ~ 50 eV acima da borda de absorção, onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas. Portanto, o seu caminho médio é longo o suficiente para ocorrer espalhamentos múltiplos. Dessa forma, o espectro na região XANES contém informações sobre estado de oxidação e densidade de estados desocupados do átomo [39-42].

No caso do espectro de EXAFS, o intervalo se encontra entre ~ 50 –1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves. Nessa região, o elétron é ejetado do átomo absorvedor com alta energia cinética e ao atingir um átomo vizinho é espalhado para todas as direções. Esse elétron pode ser tratado como uma onda, que ao ser retroespalhada retorna ao átomo absorvedor com uma diferença de fase e pode gerar interferências construtivas ou destrutivas (Figura 4.20). Essas oscilações carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como por exemplo, a distância entre o átomo excitado e seus vizinhos mais próximos. A interpretação do sinal não é simples porque depende de uma série de tratamentos matemáticos envolvendo o vetor de onda do fotoelétron e transformadas de Fourier [39-42].

Figura 4.20. Ilustração esquemática da base física das oscilações no EXAFS. O átomo absorvedor é representado pelo A e o átomo circundante por S. Em E_1 ocorre interferência construtiva e em E_2 interferência destrutiva (adaptado da ref. [44]).

Portanto, a espectroscopia XANES foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método MASS, com objetivo de determinar o estado de oxidação dos íons TR^{3+} dopantes. Ademais, o estudo na região de EXAFS foi realizado para obter informações relativas à vizinhança dos íons TR^{3+} dopados na matriz de óxido de lutécio.

4.5.1. Espectroscopia XANES dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

Com o propósito de investigar os estados de oxidação dos íons dopantes Pr, Eu e Tb na matriz Lu_2O_3 , os espectros XANES nas bordas L_{III} dos TR [45] foram realizados para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados utilizando precursores óxidos pelo método MASS (Figura 4.21). Os espectros dos materiais dopados com Pr (Figura 4.21 a) exibem duas bandas de absorção em torno de 5970 eV atribuída aos estados finais $\underline{2p}4f^1\text{L}$ (Pr^{IV}) e $\underline{2p}4f^25d^*$ (Pr³⁺), bem como, em 5980 eV atribuída ao estado final $\underline{2p}4f^15d^*$ (Pr^{IV}). Ressalta-se que $\underline{2p}$ denota um buraco na camada 2p e $5d^*$ denota um elétron excitado na camada 5d [46,47]. Os dados espectrais indicaram que o praseodímio está no estado de oxidação trivalente e tetravalente nos materiais com ou sem o co-dopante Hf^{IV}.

Por outro lado, os espectros dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}(\text{Ca}^{2+})$ apresentam apenas uma banda em torno de 6980 eV atribuída ao estado final $\underline{2p}4f^65d^*$ referente ao íon Eu^{3+} (Figura 4.21 b). Portanto, é possível afirmar que a presença do íon co-dopante Ca^{2+} não altera o estado de oxidação do íon dopante Eu^{3+} . Embora o íon európio seja também encontrado no estado divalente (Eu^{2+} ; 1,17 Å em NC: 6), ele não é estável na matriz Lu_2O_3 devido à compensação de carga e ao raio iônico ser muito maior que o do sítio de Lu^{3+} (0,86 Å em NC: 6), não obedecendo a *Lei de Vegard*.

Na Figura 4.21 (c) é possível observar apenas uma banda centrada em 7520 eV atribuída ao estado final $\underline{2p}4f^85d^*$ referente ao íon Tb^{3+} dopado na matriz Lu_2O_3 . Esta mesma banda

poderia ser atribuída ao estado final $2p4f^7L$ referente ao íon Tb^{IV} , no entanto, uma banda em torno de 7530 eV atribuída ao estado final $2p4f^75d^*$ também deveria estar presente. Portanto, o íon térbio encontra-se apenas no estado trivalente nos materiais $Lu_2O_3:Tb(Ca^{2+})$.

Figura 4.21. Espectros XANES registrados na borda L_{III} do Pr (a), Eu (b) ou Tb (c) nos materiais $Lu_2O_3:TR,M$ (TR,M : Pr, Hf^{IV} ; Eu, Ca^{2+} ou Tb, Ca^{2+} , respectivamente) preparados pelo método MASS e nos materiais de referência $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Pr_6O_{11} , Eu_2O_3 , TbF_3 e Tb_4O_7 .

É conhecido que os íons praseodímio e térbio são estáveis no estado trivalente e também na forma tetravalente (Pr^{IV} e Tb^{IV}). A compensação de carga pela inclusão de terras raras tetravalentes na estrutura C- Lu_2O_3 pode ser realizada principalmente com a introdução de átomos oxigênio intersticiais (Figura 4.22). Em relação aos materiais $Lu_2O_3:Tb(Ca^{2+})$, o íon Tb^{IV} presente no precursor Tb_4O_7 é totalmente reduzido para o íon Tb^{3+} devido à atmosfera redutora gerada pelo CO formado na combustão incompleta do carvão ativado (Figura 4.21 c). Por outro lado, os dados de XANES dos materiais $Lu_2O_3:Pr(Hf^{IV})$ exibem os picos referentes aos estados trivalente e tetravalente (Figura 4.21 a). Contudo, as bandas atribuídas somente ao

Pr^{IV} têm menor intensidade que a do padrão Pr_6O_{11} . Este dado indica que houve uma redução parcial do Pr^{IV} para Pr^{3+} também devido à atmosfera redutora de CO gerada durante a síntese pelo método MASS.

Como o número de coordenação dos íons Lu^{3+} é 6 nos dois sítios C_2 e S_6 da estrutura C- Lu_2O_3 (Figura 4.22), seu raio iônico é de 0,86 Å. Portanto, o raio do íon Tb^{3+} (0,92 Å; NC: 6) é mais próximo ao do íon Lu^{3+} comparado ao raio do íon Pr^{3+} (0,99 Å; NC: 6). Por outro lado, o valor de raio iônico do Pr^{IV} (0,85 Å; NC: 6) é muito mais compatível com o do Lu^{3+} em relação ao do íon Tb^{IV} (0,76 Å; NC: 6) nesta matriz [23]. Portanto, a grande diferença de raios iônicos dos íons Tb^{IV} e Lu^{3+} , a diferença de carga e a atmosfera redutora durante a síntese torna o Tb^{IV} instável nos sítios do íon Lu^{3+} . Em contrapartida, a compatibilidade dos valores de raios iônicos dos íons Pr^{IV} e Lu^{3+} estabiliza este dopante no sítio do íon Lu^{3+} . Além disso, há evidências na literatura [48] de que *clusters* de defeitos formados por dopagem aliovalente pode afetar o processo redox em óxidos. No entanto, mais estudos são necessários para verificar a formação de *clusters* de dopantes nos materiais a base de Lu_2O_3 . É importante ressaltar que estas considerações deixam de lado a maior quantidade de Pr^{IV} no precursor Pr_6O_{11} em relação ao Tb^{IV} no precursor Tb_4O_7 .

Figura 4.22. Representação esquemática dos sítios de coordenação C_2 e S_6 dos íons TR^{3+} na estrutura cúbica C- Lu_2O_3 (adaptado da referência [49]).

Informações importantes podem ser obtidas pela técnica XANES, tendo em vista que a luminescência persistente é obtida pelo armazenamento de cargas em armadilhas através de diferentes formas de radiação (inclusive raios X). A presença apenas dos íons dopantes Eu^{3+} e Tb^{3+} indicam que a fotoionização durante o processo de carregamento da luminescência persistente cria pares $\text{Eu}^{3+}-\text{e}^-$ e $\text{Tb}^{3+}-\text{h}^+$ ao invés de íons Eu^{2+} e Tb^{IV} .

Com o intuito de estudar a influência dos precursores e dos fluxos, foram registrados também os espectros XANES na borda $\text{L}_{III}(\text{Pr})$ [45] dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{IV})$ preparados pelo método MASS partindo de precursores nitratos ou óxidos sem fluxo, com H_3BO_3 ou Na_2CO_3 (Figura 4.23 e 4.24). Os espectros XANES foram deconvoluídos para quantificada a relação Pr^{3+} e Pr^{IV} nos materiais através da função cotangente ($\tan^{-1}$) que descreve a função de salto da borda de absorção e da função lorentziana com bandas em ~ 5970 e ~ 5980 eV atribuídas a presença de Pr^{3+} e Pr^{IV} , respectivamente. Os materiais $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Pr_6O_{11} foram utilizados como padrão devido o conhecimento da relação $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{IV}$.

Observa-se nos espectros XANES de todos os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{IV})$ preparados a partir de nitratos (Figura 4.23) a presença apenas da banda em ~ 5970 eV atribuída ao íon praseodímio no estado de oxidação trivalente (Pr^{3+}). Portanto, os resultados espectroscópicos sugerem que na síntese dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{IV})$ preparados com precursores nitratos não ocorre a oxidação dos íons Pr^{3+} para Pr^{IV} , independente da presença de íons Hf^{IV} ou da utilização de fluxos.

Por outro lado, os espectros XANES dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{IV})$ preparados com precursores óxidos (Figura 4.24) exibem bandas em ~ 5970 e ~ 5980 eV, correspondentes ao íon Pr^{3+} e Pr^{IV} . As porcentagens de praseodímio no estado trivalente e tetravalente para esses materiais estão presentes na Tabela 4.3. O material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ preparado com precursores óxidos e sem fluxo apresenta maior relação $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{IV}$ (90 %:10 %) do que os outros materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{IV})$ preparados a partir de óxidos. A presença do íon co-dopante Hf^{IV} dificulta a

Figura 4.23. Deconvolução dos espectros de absorção de raios X na região XANES registrados na borda L_{III} do Pr nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (1,0 & 0–1,0 mol-%) preparados pelo método MASS a partir de nitratos sem fluxo (a), com H_3BO_3 (b) ou Na_2CO_3 (c).

Figura 4.24. Deconvolução dos espectros de absorção de raios X na região XANES registrados na borda L_{III} do Pr nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (1,0 & 0–1,0 mol-%) preparados pelo método MASS a partir de óxidos sem fluxo (a), com H_3BO_3 (b) ou Na_2CO_3 (c).

redução de íons Pr^{IV} , devido, o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$ preparado com precursores óxidos e sem fluxo apresentar apenas a relação 55 %:45 % de $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{\text{IV}}$. A influência do co-dopante Hf^{IV} nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{\text{IV}})$ preparados a partir de óxidos e sem fluxo possivelmente deve-se à introdução de íons oxigênio nos interstícios da matriz C- Lu_2O_3 , o que acaba dificultando a redução dos íons Pr^{IV} para Pr^{3+} ou oxidando íons Pr^{3+} para Pr^{IV} . A síntese com fluxo de H_3BO_3 ou Na_2CO_3 também atua neste sentido de dificultar a redução do Pr^{IV} ou facilitar a oxidação do Pr^{3+} nestes materiais, porém, a relação de $\text{Pr}^{3+}:\text{Pr}^{\text{IV}}$ (45 %:55 %) é independente da presença do íon co-dopante Hf^{IV} (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Relação entre Pr^{3+} e Pr^{IV} nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (1,0 & 0–1,0 mol-%) preparados por MASS a partir de óxidos sem fluxo, com H_3BO_3 ou Na_2CO_3 .

	Fluxo	Relação $\text{Pr}^{3+} : \text{Pr}^{\text{IV}}$ (%)
	Sem fluxo	90 : 10
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}$ (1,0 mol-%)	H_3BO_3	45 : 55
	Na_2CO_3	45 : 55
	Sem fluxo	55 : 45
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (1,0 & 1,0 mol-%)	H_3BO_3	45 : 55
	Na_2CO_3	45 : 55

A presença apenas de íons Pr^{3+} nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr},(\text{Hf}^{\text{IV}})$ preparados a partir de nitratos indicam que a fotoionização dos íons Pr^{3+} durante o processo de carregamento da luminescência persistente cria pares $\text{Pr}^{3+}-\text{h}^+$. Quando os dois estados de oxidação Pr^{3+} e Pr^{IV} estão presentes, como é o caso dos materiais preparados com precursores óxidos, a possibilidade é da formação de pares $\text{Pr}^{3+}-\text{h}^+$ e também de íons Pr^{IV} (informações detalhadas no Capítulo 5).

4.5.2. Espectroscopia EXAFS dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$

Os espectros de *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS) na borda L_{III} do íon Lu^{3+} [45] foram obtidos para a matriz Lu_2O_3 (CSTARM), o Lu_2O_3 preparado com precursores óxidos ou nitratos sem fluxo e com Na_2CO_3 , bem como, para os $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (1,0 & 1,0 mol-%) partindo de óxidos sem fluxo e com H_3BO_3 (Figura A1 a). Através de tratamentos matemáticos utilizando o pacote Demeter 0.9.24 [50] (Item 3.3.5) os espaços em k e R desses espectros foram obtidos, como ilustrado na Figura 4.25. As curvas de distribuição de distâncias obtidas no espaço em R (Figura 4.25 b) são oriundas do intervalo de 3,8 a $13 \text{ \AA}^{-1}$

Figura 4.25. Oscilações do espaço em k (a) e curvas do espaço em R (b) obtidas pelos espectros EXAFS na borda L_{III} do íon Lu^{3+} referentes à matriz Lu_2O_3 e aos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparados com diferentes precursores e fluxos pelo método MASS.

no espaço em k (Figura 4.25 a). As bandas largas presentes na distribuição de distâncias da matriz Lu_2O_3 (CSTARM) indicam uma menor cristalinidade deste material, corroborando com os dados de difração de raios X.

As curvas dos demais materiais apresentam bandas mais finas e muito semelhantes entre si independente do precursor, de fluxos ou da presença de íons dopante e co-dopante. Com exceção do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado a partir de óxidos e utilizando fluxo de H_3BO_3 , que apresenta uma banda em torno de 1,3 Å e um alargamento das bandas em $\sim 2,5$ e $\sim 3,3$ Å. Este resultado ocorre devido a formação de impurezas de LuBO_3 , também corroborando com os dados de DRX. No entanto, não é possível atribuir estas pequenas diferenças ao LuBO_3 na fase *calcita* ou *vaterita*. Vale ressaltar que a banda centrada em 1,8 Å, que está presente em todas as curvas (Figura 4.25 b), é atribuída à primeira esfera de coordenação que no caso são os íons O^{2-} . No entanto, este valor é diferente da distância média $\text{Lu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ calculada pelo refinamento *Rietveld* ($\sim 2,2$ Å). Essa diferença ocorre devido ao deslocamento de fase que deve ser levado em conta nas curvas do espaço em R [43].

Os perfis das oscilações do espaço em k e as curvas do espaço em R (Figura 4.26) foram obtidas pelos espectros EXAFS (Figura A1 b) na borda L_{III} do íon Tb^{3+} [45] dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparados com precursores óxidos sem fluxo e com H_3BO_3 . É possível observar que as bandas presentes nas curvas do espaço em R (Figura 4.43 b) são largas e não há nenhuma grande diferença entre os materiais preparados sem fluxo e com H_3BO_3 . Além disso, a similaridade das distâncias da primeira esfera de coordenação nos diferentes materiais em que o íon Tb^{3+} pode estar presente, não possibilita responder hipóteses como: 1) formação de *clusters* de íons Tb^{3+} e 2) a presença dos íons Tb^{3+} no Lu_2O_3 , no LuBO_3 (fase *calcita* e *vaterita*) ou em ambos.

Figura 4.26. Oscilações do espaço em k (a) e curvas do espaço em R (b) obtidas através dos espectros EXAFS na borda L_{III} do Tb referentes aos materiais Lu₂O₃:Tb³⁺,Ca²⁺ preparados pelo método MASS sem fluxo e com H₃BO₃ 5,0 % m/m.

Referências

1. NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1986.
2. PERKINS, W.D. Fourier transform-infrared spectroscopy: part 1. instrumentation. *Journal of Chemical Education*, v. 63, n. 1, p. A5–A10, 1986.
3. MCDEVITT, N.T.; DAVIDSON, A.D. Infrared lattice spectra of cubic rare earth oxides in the region 700 to 50 cm^{-1} . *Journal of the Optical Society America*, v. 56, n. 5, p. 636–638, 1966.
4. WEIR, C.E.; SCHROEDER, R. A. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*, v. 68A, n. 5, p. 465–487, 1964.
5. ZHANG, Z.-J.; JIN, T.-T.; XU, M.-M.; HUANG, Q.-Z.; LI, M.-R.; ZHAO, J.-T. Low-temperature vaterite-type LuBO_3 , a vacancy-stabilized phase synthesized at high temperature. *Inorganic Chemistry*, v. 54, n. 3, p. 969–975, 2015.
6. SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho*. 2.ed. São Paulo: UNESP, 2008.
7. OLIVEIRA, G.M. *Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional*. 1.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
8. SALA, O. I_2 - Uma molécula didática. *Química Nova*, v. 31, n. 4, 914–920, 2008.
9. ZHANG, K.; PRADHAN, A.K.; LOUTTS, G.B.; ROY, U.N.; CUI, Y.; BURGER, A. $\text{Lu}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and processed ceramics: structural and spectroscopic studies. *Journal of Materials Research*, v. 19, n. 9, p. 2714–2718, 2004.
10. WU, Y.; DING, D.; YANG, F.; PAN, S.; REN, G. Temperature-dependence of raman spectroscopy on the phase transition in LuBO_3 . *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 1, p. 106–110, 2012.
11. CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of x-ray diffraction*. 3.ed. Harlow: Prentice Hall, 2001.
12. KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures*. 2.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1974.
13. RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
14. RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
15. YOUNG, R.A. *The rietveld method*. 1.ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 1995.
16. TOBY, B.H. R factors in rietveld analysis: how good is good enough?. *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
17. 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.
18. THOMPSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987.
19. CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, v. 3, n. 4, p. 223–228, 1958.
20. YOUNG, R.A.; WILES, D.B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *Journal of Applied Crystallography*, v. 15, n. 4, p. 430–438, 1982.
21. SAIKI, A.; ISHIZAWA, N.; MIZUTANI, N.; KATO, M. Structural change of c-rare earth sesquioxides Yb_2O_3 and Er_2O_3 as a function of temperature. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 93, n. 1082, p. 649–654, 1985.

22. NEWNHAM, R.E.; REDMAN, M.J.; SANTORO, R.P. Crystal structure of yttrium and other rare-earth borates. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 46, n. 6, p. 253–256, 1963.
23. SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica, Section A: Foundations and Advances*, v. A32, n. 5, p. 751–767, 1976.
24. MISUTANI, U. *Hume-rothery rules for structurally complex alloy phases*. 1.ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
25. VEGARD, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.
26. SHUVALOV, R. R.; BURNS, P. C. A new polytype of orthoboric acid, H_3BO_3 -3T. *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*, v. C59, n. 6, p. i47–i49, 2003.
27. ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L.; KEVE, E.T. Application of normal probability plot analysis to lutetium orthoborate factors and parameters. *Journal of Applied Crystallography*, v. 4, n. 4, p. 284–290, 1971.
28. LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. General structure analysis system. 1.ed. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1994. Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>
29. TOBY, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
30. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.
31. BIRKEL, A.; DENAULT, K.A.; GEORGE, N.C.; DOLL, C.E.; HÉRY, B.; MIKHAILOVSKY, A.A.; BIRKEL, C.S.; HONG, B.-C.; SESHADRI, R. Rapid microwave preparation of highly efficient Ce^{3+} -substituted garnet phosphors for solid state white lighting. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 6, p. 1198–1204, 2012.
32. WATT, I.M. *The principles and practice of electron microscopy*. 2.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
33. REIMER, L. *Scanning electron microscopy*. 2.ed. Berlim: Springer-Verlag, 1998.
34. SLAYTER, E.M.; SLAYTER, H.S. *Light and electron microscopy*. 1.ed. Nova Iorque: Cambridge University Press, 1992.
35. WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. *Transmission electron microscopy*. 2.ed. Nova Iorque: Springer, 2009.
36. SCHMECHEL, R.; KENNEDY, M.; VON SEGGERN, H.; WINKLER, H.; KOLBE, M.; FISCHER, R.A.; XAOMAO, L.; BENKER, A.; WINTERER, M.; HAHN, H. Luminescence properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in different host materials. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 3, p. 1679–1686, 2001.
37. BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent materials*. 1.ed. Berlim Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
38. TENG, X.; ZHUANG, W.; HU, Y.; ZHAO, C.; HE, H.; HUANG, X. Effect of flux on the properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ long afterglow phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 458, n. 1–2, p. 446–449, 2008.
39. BUNKER, G. *Introduction to XAFS*. 1.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
40. ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. *Elements of Modern X-ray Physics*. 2.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2011.
41. CONRADSON, S.D. XAFS a technique to probe local structure. *Los Alamos Science*, v. 26, p. 422–435, 2000.
42. KONINGSBERGER, D.C.; PRINS, R. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1988.

43. NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 78, p. 33–74, 2014.
44. PENNER-HAHN, J.E. X-ray absorption spectroscopy. Disponível em: http://www.umich.edu/~jphgroup/XAS_Course/Harbin/CCC2_XAS.pdf acessado 02/05/2016.
45. THOMPSON, A.C.; VAUGHAN D. *X-ray data booklet*. 2.ed. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2009.
46. QI, Z.; SHI, C.; LIU, M.; ZHOU, D.; LUO, X.; ZHANG, J.; XIE, Y. The valence of rare earth ions in $R_2MgSi_2O_7:Eu,Dy$ ($R = Ca, Sr$) long-afterglow phosphors. *Physica Status Solidi (A)*, v. 201, n. 14, p. 3109–3112, 2004.
47. HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; WELTER, E.; ZAJAC, D.A. Valence and environment of rare earth ions in $CaAl_2O_4:Eu^{2+},R^{3+}$ persistent luminescence materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 65, n. 4, p. 301–305, 2010.
48. CARVALHO, J.M.; LASTUSAARI, M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F. Valence control of Pr in ZrO_2 nanocrystals by aliovalent Gd^{3+} co-doping. *Journal of Luminescence*, v. 170, n. 2, p. 627–632, 2016.
49. SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; SOUZA, E.R.; KAI, J.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L. Low temperature synthesis and optical properties of the $R_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphors (R^{3+} : Y, Gd and Lu) using TMA complexes as precursors. *Optical Materials*, v. 40, n. 1, p. 41–48, 2015.
50. RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.

Capítulo 5

PROPRIEDADES LUMINESCENTES

5.1. Fotoluminescência

5.2. Fenômeno da luminescência persistente

5.3. Diagrama de cromaticidade CIE

5.4. Termoluminescência (TL)

5.5. Mecanismos da luminescência persistente

5. PROPRIEDADES LUMINESCENTES

O fenômeno da luminescência é o processo de conversão de algum tipo de energia absorvida em radiação eletromagnética usualmente na região do UV-Vis-NIR. A energia absorvida pode ser: fótons (fotoluminescência), radiação ionizante (radioluminescência), feixe de elétrons (catodoluminescência) *etc.* A luminescência persistente é um caso específico onde um material emite radiação na faixa UV-Vis-NIR de segundos a horas depois de cessada a fonte de excitação. A forma de irradiação utilizada pode ser luz ambiente, solar, radiação UV, feixe de elétrons, feixe de plasma, raios X, raios γ *etc.* Materiais que apresentam o fenômeno da luminescência persistente podem ter diversas aplicações, como: sinalizadores de emergência ou de trânsito, detectores de radiação, sensores de temperatura ou pressão, marcadores para ensaios biológicos *etc.*

Neste capítulo é reportado o estudo da fotoluminescência, luminescência persistente e termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS), bem como, pelo método cerâmico. Os mecanismos quantitativos da luminescência persistente também foram propostos para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ com base nos dados espectroscópicos.

5.1. Fotoluminescência

Com o objetivo de estudar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ que apresentam luminescência persistente, foram registrados os espectros de excitação e emissão na região VUV–UV–Vis–NIR, bem como, curvas de decaimento da fotoluminescência. Os espectros de excitação e emissão estimulados por raios X utilizando radiação síncrotron (*X-ray excited optical luminescence*, XEOL) também foram registrados para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$.

5.1.1. Fotoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$

Os espectros de excitação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos sem fluxo e com fluxo (H_3BO_3 ou Na_2CO_3) foram registrados com emissão monitorada na transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ do íon Pr^{3+} (634 nm) a temperatura ambiente (Figura 5.1 a). Os espectros exibem uma banda de absorção larga de alta intensidade com máximo em 267 nm atribuída à transição $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ do íon Pr^{3+} . Além disso, esses espectros apresentam um grupo de bandas de absorção finas atribuídas às transições $4f^2 \rightarrow 4f^2$ do íon praseodímio provenientes do nível fundamental $^3\text{H}_4$ para os níveis excitados (em cm^{-1}): $^3\text{P}_0$ (20.000); $^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_1$ (20.850); e $^3\text{P}_2$ (21.950) [1,2]. O material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado a partir de óxidos e sem fluxo apresenta bandas de absorção de menor intensidade. Isto ocorre possivelmente devido à baixa distribuição de íons Pr^{3+} na matriz causada pela ausência de fluxo ou de precursores que não se decompõem durante a síntese, os quais promovem melhor dispersão do íon ativador.

Figura 5.1. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo.

Os espectros de excitação dos materiais (Figura 5.1 a) exibem bandas de absorção largas e de alta intensidade atribuídas às transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ porque envolvem orbitais externos (5d) e são transições permitidas por paridade ($\Delta\ell = \pm 1$), respectivamente. A natureza da largura dessas bandas é devido às contribuições vibrônicas que não são resolvidas a temperatura ambiente. Os espectros de excitação (Figura 5.1 a) também mostram bandas de absorção de baixa intensidade oriundas das transições eletrônicas $4f^N \rightarrow 4f^N$ proibidas por paridade ($\Delta\ell = 0$). Ademais, as bandas são finas devido à baixa interação elétron-fônon causada pela pequena sobreposição dos orbitais 4f e os ligantes, proveniente da blindagem efetiva dos orbitais 4f pelas subcamadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ totalmente preenchidas [3-6].

No caso dos espectros de emissão (Figura 5.1 b) dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos sem fluxo e com fluxo (H_3BO_3 ou Na_2CO_3) foram registrados a temperatura ambiente sob excitação na transição $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ (267 nm). Os espectros de emissão exibem grupos de bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $4f^2$ do íon Pr^{3+} : $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{H}_{5,6}, ^3\text{F}_{2,4}, ^1\text{G}_4$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_{4,6}, ^3\text{F}_{2,4}$ [1,2]. As bandas de emissão localizadas na região do vermelho e NIR ocorrem devido ao acoplamento da relaxação da transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ com a excitação da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ via *processo de relação cruzada* (Figura 5.2 a). No entanto, o acoplamento entre a relaxação da transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ com a absorção da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ envolve uma quantidade maior de energia, contudo deve-se lembrar que este processo não pode ser descartado (Figura 5.2 b).

Este acoplamento do íon Pr^{3+} causa uma forte supressão das transições $^3\text{P}_{0-2} \rightarrow ^3\text{H}_4$ (emissão azul-verde) que são substituídas principalmente pela transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (emissão vermelha). A formação de *clusters* $\text{Pr}_{\text{Lu}}^{\text{X}} - \text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} - \text{Pr}_{\text{Lu}}^{\text{X}}$ é uma possível explicação para este fenômeno de fotoluminescência [2,7]. No entanto, é necessário de mais dados estruturais usando, por exemplo, a técnica EXAFS para elucidar essa proposta. Ademais, dados teóricos (por exemplo, probabilidade de ocorrência das transições) e resultados espectroscópicos (por

exemplo, curvas de decaimento) podem contribuir no esclarecimento deste processo de transferência de energia.

Figura 5.2. Processo de relaxação cruzada entre dois íons Pr^{3+} por transferência de energia (T.E.) pela relaxação da transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{D}_2$ e excitação da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (a) ou pela relaxação da transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e excitação da transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (b) [2].

Os espectros de excitação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}(\text{Hf}^{\text{IV}})$ preparados pelos métodos cerâmico e MASS, registrados a temperatura ambiente e monitorados em 634 nm, exibem perfis similares com bandas de absorção atribuídas às transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ e $4f^2 \rightarrow 4f^2$ (Figura 5.3 a). As bandas finas de baixíssima intensidade atribuídas às transições $4f^2 \rightarrow 4f^2$ (Figura 5.3 a, inserida) não apresentam diferenças consideráveis devido serem pouco sensíveis ao ambiente químico. Por outro lado, ao comparar todos espectros de excitação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}(\text{Hf}^{\text{IV}})$ é possível observar um alargamento da banda atribuída a transição $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ para os materiais contendo háfnio. Vale frisar que esta banda de absorção nos espectros dos materiais contendo Hf^{IV} preparados pelos diferentes métodos não exibem diferenças consideráveis. Estes resultados podem ser explicados devido aos defeitos gerados pela co-dopagem aliovalente do Hf^{IV} que altera o campo cristalino ao redor do íon Pr^{3+} [2].

Figura 5.3. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ preparados pelo método MASS e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ preparado pelo método cerâmico. A figura inserida mostra a amplificação da região entre 400 e 550 nm no espectro de excitação.

Os perfis dos espectros de emissão dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ com e sem o co-dopante Hf^{IV} registrados a temperatura ambiente sob excitação em 267 nm (Figura 5.3 b) são semelhantes no intervalo de 580 a 1100 nm. No entanto, no espectro do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método cerâmico também contém bandas de emissão atribuídas as transições $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{H}_{4,5}$ do íon Pr^{3+} . Isso possivelmente deve-se à melhor distribuição dos íons Pr^{3+} na matriz de Lu_2O_3 , devido ao maior tempo de sintetização, diminuindo a contribuição da relaxação cruzada.

A curva de decaimento luminescente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com H_3BO_3 5 % m/m foi registrada sob excitação na transição $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ (267 nm) e monitorando a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ do íon Pr^{3+} a temperatura ambiente (Figura 5.4). Os tempos de vida (τ_1 e τ_2) da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ do íon Pr^{3+} foram obtidos a partir do ajuste biexponencial, o que indica que os íons Pr^{3+} estão alocados nos dois sítios C_2 e

S_6 da matriz Lu_2O_3 , corroborando com os dados da literatura [8]. Os valores de tempos de vida τ_1 e τ_2 para a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ foram de 0,25 e 1,39 ms, respectivamente, o que é esperado por se tratar de uma transição proibida por *Laporte*.

Figura 5.4. Curva de decaimento da luminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m, registrado a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm): 267/634.

O espectro de excitação na região do UV vácuo (VUV) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m foi registrado a temperatura ambiente na região espectral de 160 a 280 nm, sob monitoramento na região do UV-Vis (Figura 5.5 a). O espectro de excitação exibe uma banda de absorção larga entre 235 e 280 nm, atribuída à transição $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ do íon Pr^{3+} . Além do mais, o espectro também apresenta uma borda de absorção a partir de ~ 235 nm ($\sim 5,28$ eV) atribuída à absorção da matriz. Portanto, a energia de *band gap* (E_g) da matriz, diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e a base da banda de condução (BC), com valor de ~ 221 nm ($\sim 5,6$ eV) foi determinada a partir da derivada primeira do espectro de excitação (Figura 5.5 a, inserida) [9].

Figura 5.5. Espectros de excitação na região do VUV (a) e emissão sob excitação no UV-VUV (b) a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 . A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação na região entre 200 e 240 nm.

Os espectros de emissão do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m foram registrados na região de 200 a 1000 nm sob excitação com radiação síncrotron no UV vácuo (310; 248; 221 e 177 nm ou 4,0; 5,0; 5,6 e 7,0 eV, respectivamente) a temperatura ambiente (Figura 5.5 b). Os espectros exibem perfis similar ao do espectro de emissão sob radiação UV em 267 nm (Figura 5.1 b) com a presença das transições $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{H}_{5,6}, ^3\text{F}_{2-4}, ^1\text{G}_4$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_{4-6}, ^3\text{F}_{2-4}$ do íon Pr^{3+} . Também é possível observar bandas de emissão atribuídas as transições intraconfiguracionais $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^1\text{G}_4$ deste mesmo íon ativador na região do UV [10]. Apesar da excitação na região do VUV apresentar alta energia e ser capaz de gerar pares elétron-buraco (221 e 177 nm ou 5,6 e 7,0 eV, respectivamente) a relação de intensidade das transições $4f^2 \rightarrow 4f^2$ do íon Pr^{3+} não varia significativamente. Uma banda de emissão larga de baixa intensidade (~ 410 nm) é observada quando a energia de excitação é alta o suficiente para gerar pares elétron-buraco. Esta banda é

atribuída a defeitos gerados pela co-dopagem aliovalente do íon Hf^{IV} no sítio de Lu^{3+} , considerando que no $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ não contendo o co-dopante Hf^{IV} (Figura 5.6) esta banda é ausente [11].

Figura 5.6. Espectro de emissão a temperatura ambiente sob excitação no UV-VUV do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0,05 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 .

5.1.2. Fotoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$

Os espectros de excitação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%) monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 613 nm (Figura 5.7 a) exibem um grupo de bandas de absorção finas provenientes das transições $4f^6 \rightarrow 4f^6$ do íon Eu^{3+} . As bandas de absorção podem ser atribuídas às transições proveniente dos níveis $^7\text{F}_{0,1}$ para níveis excitados (em cm^{-1}): $^5\text{D}_0$ (17.250); $^5\text{D}_1$ (18.800); $^5\text{D}_2$ (21.500); $^5\text{D}_3$ (24.100); $^5\text{L}_6$ (25.400); $^5\text{G}_{2-6}$ (25.800); $^5\text{L}_7$ (26.600); $^5\text{D}_4$ (27.600); $^5\text{H}_J$, $^5\text{F}_J$, $^5\text{I}_J$ e $^3\text{P}_0$ (29.600–35.100) [6].

Além disso, é observado uma banda de absorção larga de alta intensidade centrada em 253 nm atribuída à transferência de carga ligante-metal (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$. A presença da banda LMCT está relacionada ao baixo potencial de redução do Eu^{3+} (muito menor do que dos íons Pr^{3+} e Tb^{3+}) [12,13], à fácil oxidação do íon O^{2-} e à posição dos níveis de energia

dos íons $\text{Eu}^{3+/2+}$ na estrutura de bandas da matriz Lu_2O_3 [14]. Vale ressaltar que os espectros de excitação são semelhantes para os materiais preparados pelos diferentes métodos de síntese, bem como, com H_3BO_3 e sem fluxo.

Figura 5.7. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico. A figura inserida mostra a amplificação da região entre 575 e 506 nm no espectro de emissão.

Na **Figura 5.7 (b)** estão ilustrados os espectros de emissão dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%), registrados a temperatura ambiente e sob excitação na transição LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$ em 255 nm. Os espectros de emissão exibem transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com o baricentro em (cm^{-1}): 14.050 ($^7\text{F}_4$); 15.300 ($^7\text{F}_3$); 16.300 ($^7\text{F}_2$); 16.800 ($^7\text{F}_1$); 17.170 ($^7\text{F}_0$). A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida por dipolo magnético para ambos os sítios C_2 e S_6 do Eu^{3+} na matriz de Lu_2O_3 . Portanto, apresentam bandas de emissão finas em 16.600, 16.800 e 17.000 cm^{-1} , bem como, 16.710 e 17.110 cm^{-1} originadas do íon Eu^{3+} nos sítios C_2 e S_6 , respectivamente [6,15,16].

Como o íon Eu^{3+} na matriz de Lu_2O_3 ocupa um sítio com centro de inversão (sítio S_6), a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é rigorosamente proibida pelo mecanismo de dipolo elétrico. A elevada intensidade da banda fina em 16.300 cm^{-1} , característica da emissão do íon Eu^{3+} nos sesquióxidos de terras raras com estrutura cúbica, é atribuída a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ proveniente do íon Eu^{3+} exclusivamente no sítio C_2 (transição permitida por dipolo elétrico forçado) [6]. No entanto, apesar da maioria das transições eletrônicas do íon Eu^{3+} no sítio S_6 serem proibidas, bandas finas com baixa intensidade podem ser encontradas devido ao acoplamento vibrônico.

Ao comparar os espectros de emissão dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%) preparados por diferentes métodos com ou sem a presença do fluxo H_3BO_3 (Figura 5.7 b) é possível observar que os perfis são similares. Portanto, pode-se sugerir que o método de síntese e o uso do H_3BO_3 não influencia o ambiente químico do íon Eu^{3+} .

Também foram registrados os espectros de excitação (Figura 5.8 a) e emissão (Figura 5.8 b) dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ co-dopados com o íon Ca^{2+} nas mesmas condições detalhadas para

Figura 5.8. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0,5 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico. A figura inserida mostra a amplificação da região entre 575 e 506 nm no espectro de emissão.

os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. É possível observar que com a presença do íon Ca^{2+} (0,5 mol-%) os espectros de excitação apresentam as bandas de absorção relativas às transições LMCT $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f)$ e $4f^6 \rightarrow 4f^6$ semelhantes aos espectros de excitação dos materiais não co-dopados (Figura 5.7 a).

Nota-se também que os espectros de emissão dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.8 b) exibem bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ semelhantes aos materiais preparados sem a presença do íon Ca^{2+} (Figura 5.7 b). Esses dados indicam que a co-dopagem com o íon cálcio também não altera o ambiente químico do íon európio nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparados pelos métodos cerâmico e MASS, bem como, sem fluxo ou com H_3BO_3 .

Também foi realizado o estudo de “seletiva de sítio” para estes materiais com objetivo de confirmar a procedência das bandas finas características do sítio de simetria C_2 e S_6 onde o íon Eu^{3+} está inserido na matriz de Lu_2O_3 . Os espectros de excitação e emissão dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ foram registrados a 77 K para melhor resolução das transições $4f^6-4f^6$ por diminuir processos de relaxação térmica (Figura A2).

Para o estudo de “seletiva de sítio” normalmente é utilizado uma fonte de excitação laser [15], contudo neste trabalho foi usada uma lâmpada de Xe (450 W) com fendas de excitação e emissão de $\sim 0,05$ mm. Os espectros de excitação (Figura A2 a,c) monitorados em 591,6 (sítio S_6) e 613 nm (sítio C_2) também apresentaram a banda de absorção LMCT $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f)$ e bandas finas relativas as transições $4f^6 \rightarrow 4f^6$ [6].

De forma geral, é observado nos espectros de excitação (Figura A2 a,c) monitorando em cada um dos sítio S_6 (591,6 nm) e C_2 (613 nm) uma alteração na relação de intensidade entre os picos de absorção dos dois sítios relativos a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$. Ademais, a banda de absorção atribuída à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ diminui de intensidade para o sítio S_6 em relação ao sítio C_2 .

Para obter uma maior contribuição de cada sítio de simetria, os espectros de emissão (Figura A2 b,d) dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ foram excitados em 526 (sítio S_6) e 527,6 nm (sítio C_2). Vale ressaltar que os espectros de emissão foram registrados na região das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ (580 a 605 nm) porque oferece maior informação a respeito da contribuição de cada um dos sítios de simetria C_2 e S_6 .

É observado que o pico em 17.170 cm^{-1} é atribuído a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ específica do sítio C_2 . Além disso, as bandas em 16.600 , 16.800 e 17.000 cm^{-1} atribuídas a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ também pertencem ao sítio C_2 . Em contrapartida, as bandas em 16.710 e 17.110 cm^{-1} são referentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} no sítio S_6 [15]. Também é evidenciado que não ocorrem mudanças significativa nos espectros de excitação (Figura A2 a,c) e emissão (Figura A2 b,d) de “seletiva de sítio” dos materiais quando co-dopados com o íon Ca^{2+} , sugerindo não existir distorções ao redor do íon Eu^{3+} .

As curvas de decaimentos de luminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ foram registradas a temperatura ambiente, sob excitação na transição $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394 nm) e monitorando nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598 nm) (Figuras 5.9). A curva de decaimento monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é compatível com o ajuste monoexponencial, indicando que a banda de emissão em 613 nm é proveniente praticamente do sítio C_2 da matriz dopada com Eu^{3+} .

Os tempos de vida calculados para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ nos materiais com e sem a presença do co-dopante Ca^{2+} foram de 1,95 e 1,87 ms, característico de transições proibidas por *Laporte*. Como esperado as curvas de decaimento monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresentam melhor ajuste biexponencial porque há a contribuição da emissão dos íons Eu^{3+} nos sítios C_2 (~ 1,90 ms) e S_6 (~ 6,20 ms), corroborando com os seus dados espectrais de excitação e emissão (Figura 5.9).

Figura 5.9. Curvas de decaimento da luminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, (\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m, registrado a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm): 394/613 (a) e 394/598 (b).

Na Figura 5.10 (a,c) estão ilustrados os espectros de excitação a temperatura ambiente na região do VUV dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, (\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m monitorando as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591,6 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 nm) do íon Eu^{3+} . Os espectros apresentam perfis semelhantes e exibem duas bandas de absorção largas parcialmente sobrepostas, uma de menor intensidade na região de menor energia (4,6–5,6 eV ou 221–270 nm) e uma de maior intensidade localizada em maior energia (5,6–8,3 eV ou 221–150 nm). A banda de absorção localizada em maior energia é atribuída à absorção da matriz Lu_2O_3 com valor de *band gap* de $\sim 5,6 \text{ eV}$ em concordância com dados da literatura [9]. A banda de absorção encontrada em menor energia é atribuída à transição LMCT $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f^6)$. Além do mais, é possível observar que nas regiões de 5,1–5,5 e 7,2–8,3 eV (150–173 e 224–243 nm) há uma alteração nas relações de intensidades. Este resultado pode ser justificado pelo monitoramento das emissões oriundas dos diferentes sítios de simetria C_2 (613 nm) e S_6 (591,6 nm) do íon Eu^{3+} .

Figura 5.10. Espectros de excitação na região do VUV e emissão sob excitação no UV-VUV a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a,b) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (c,d) preparados com fluxo de H_3BO_3 pelo método MASS.

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ foram registrados a temperatura ambiente sob excitação com radiação síncrotron no VUV (4,9, 5,4, 5,6 e 8,1 eV ou 253, 230,

221 e 153 nm) e monitorados na região de 550 a 800 nm (Figura 5.10 b,d). Os espectros apresentam bandas largas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do íon Eu^{3+} decorrente da menor resolução obtida pelo espectrômetro utilizado. Além disso, os espectros de emissão (Figura 5.10 b,d) exibem uma menor contribuição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon Eu^{3+} quando os materiais são excitados em maiores energias (8,1; 5,6 e 5,4 eV ou 153; 221 e 230 nm). Portanto, os resultados indicam que há uma menor contribuição da emissão dos íons Eu^{3+} no sítio C_2 excitando em maior energia.

É observado que a presença do co-dopante Ca^{2+} no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ praticamente não modifica os perfis espectrais das bandas de absorção (Figura 5.10 a,c) relativas a matriz hospedeira e LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ comparado com o espectro do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 5.10 a,c). Também, os perfis das bandas de emissão atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ mostram-se semelhantes com e sem a presença do íon Ca^{2+} como ilustrado nas Figura 5.10 (b,d) e Figura 5.10 (b,d), respectivamente.

5.1.3. Fotoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$

Os espectros de excitação dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ registrados a temperatura ambiente monitorando a emissão em 544 nm referente a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Figura 5.11 a) exibem três bandas de absorção largas de alta intensidade atribuídas às transições $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ do íon Tb^{3+} . No entanto, deveria ser observado cinco bandas de absorção sobrepostas decorrente do elevado desdobramento do campo cristalino (C_2) por envolver orbitais externos e ao efeito da temperatura. A alta intensidade das bandas é devida as transições $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ serem permitidas por paridade, as outras bandas de baixíssima intensidade são atribuídas as transições $4f^8 \rightarrow 4f^8$ proibidas por paridade. Este resultado indica que as transições $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ não estão totalmente sobrepostas com a banda de condução do Lu_2O_3 como reportado para o material $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ [17].

Como reportado na literatura para o material $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [18], as bandas de absorção atribuídas aos níveis $5d^1$ são de alta intensidade mesmo estando parcialmente sobrepostos com a banda de condução da matriz. Vale ressaltar que nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$, a co-dopagem com o íon Ca^{2+} gera um alargamento das bandas atribuídas as transições $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ por distorções ao redor do íon Tb^{3+} . Por outro lado, não é observado grandes alterações nos perfis espectrais das bandas de absorção (Figura 5.11 a) para os materiais preparados pelos diferentes métodos de síntese e com o uso do fluxo de H_3BO_3 .

Figura 5.11. Espectros de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS com e sem fluxo de H_3BO_3 e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método cerâmico com fluxo de H_3BO_3 .

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ registrados a temperatura ambiente sob excitação em 261 nm (Figura 5.11 b) exibem bandas finas atribuídas as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} (em cm^{-1}): $^7\text{F}_0$ (14.500); $^7\text{F}_1$ (15.000); $^7\text{F}_2$ (15.300); $^7\text{F}_3$ (16.000); $^7\text{F}_4$ (16.900); $^7\text{F}_5$ (18.200); e $^7\text{F}_6$ (23.300). Além disso, é possível observar que a co-dopagem com o íon Ca^{2+} , o uso do fluxo de H_3BO_3 ou o método de síntese não altera a emissão das

transições $4f^8 \rightarrow 4f^8$ do íon Tb^{3+} . A ausência das bandas de emissão relativas às transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ na região do azul e UV é incomum levando em conta a baixa concentração do íon Tb^{3+} (0,5 mol-%) no material [17]. Isto pode ser interpretado pelo decaimento não radiativo *via* processos de relaxação cruzada da transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ e absorção da transição $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ ou relaxação da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ e absorção da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ devido a *clusters* de defeitos $Tb_{Lu}^X - O_O^X - Tb_{Lu}^X$ (Figura 5.12). A formação destes *clusters* pode ser explicada devido a diferença entre os raios iônicos do Tb^{3+} e Lu^{3+} , a dificuldade de difusão dos íons dopantes na matriz de Lu_2O_3 ou a homogeneização insuficiente dos materiais precursores [2].

Figura 5.12. Processo de relaxação cruzada entre dois íons Tb^{3+} por transferência de energia (T.E.) pela relaxação da transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ e excitação da transição $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ (a) ou pela relaxação da transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ e excitação da transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (b) [2].

A curva de decaimento da luminescência do material $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m (Figura 5.13) foi registrada a temperatura ambiente sob excitação em 261 nm ($4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) e monitoramento da emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). A curva de decaimento mostrou-se compatível ao ajuste biexponencial,

sugerindo que os íons Tb^{3+} estão alocados em diferentes sítios de simetria (C_2 e S_6) da matriz Lu_2O_3 , similar à resultados reportados na literatura [8]. Os tempos de vida calculados para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ foram de 1,29 e 5,71 ms, o que é considerado longo pois se trata de uma transição proibida por *Laporte*.

Figura 5.13. Curva de decaimento da luminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m, registrado a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm): 261/544.

No caso do espectro de excitação na região do VUV do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m foi registrado a temperatura ambiente na região espectral entre 115 e 345 nm sob monitoramento entre 400–750 nm (Figura 5.14 a). O espectro exibe bandas de absorção na região entre 115 e 225 nm, atribuída à absorção da matriz Lu_2O_3 e *band gap* em torno de 5,6 eV. Na região entre 225 e 335 nm há bandas sobrepostas com menor intensidade que são atribuídas às transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} .

Também foram registrados os espectros de emissão do material a temperatura ambiente (Figura 5.14 b) na região de 350 a 750 nm sob excitação com radiação síncrotron no VUV (4,0,

5,0, 5,6 e 7,0 eV ou 310, 248, 221 e 177 nm). Os espectros exibem perfis similares ao do espectro de emissão sob radiação UV convencional (Figura 5.11 b) com a presença das transições intraconfiguracionais $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ do íon Tb^{3+} , exibindo bandas de emissão mais alargadas devido à menor resolução do espectrofluorímetro utilizado. Ademais, não é observadas bandas de emissão largas oriundas de defeitos (~ 400 nm) gerados pela co-dopagem aliovalente com o íon Ca^{2+} , indicando uma eficiente transferência de energia dos defeitos para o íon Tb^{3+} . Ao comparar os espectros de emissão (Figura 5.14 b) sob diferentes energias de excitação é possível observar que a relação de intensidade entre as transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} são semelhantes.

Figura 5.14. Espectros de excitação na região do VUV (a) e emissão sob excitação no UV-VUV (b) a temperatura ambiente do material $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 .

O espectro de excitação na região do VUV da matriz dopada com cálcio ($Lu_2O_3:Ca^{2+}$ 1,5 mol-%) preparada pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m foi registrado a temperatura ambiente na região espectral entre 115 e 345 nm, sob monitoramento na região do

UV-Vis (Figura 5.15 a). O espectro exibe uma banda larga e intensa, na região entre 115 e 240 nm, atribuída absorção da matriz Lu_2O_3 . A borda de absorção em torno de 223 nm ($\sim 5,6$ eV) é atribuída à absorção da matriz, correspondendo à diferença de energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução, ou seja, a energia do *band gap*. A primeira derivada da curva foi plotada (Figura 5.15 a, inserida) e o seu mínimo fornece um valor de E_g igual a 223 nm ($\sim 5,6$ eV) para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ca}^{2+}$ (1,5 mol-%). Este resultado é mais preciso devido não haver sobreposição com outras bandas, por exemplo, LMCT ou transições interconfiguracionais dos íons TR^{3+} .

Figura 5.15. Espectros de excitação na região do VUV (a) e emissão sob excitação no UV-VUV (b) a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ca}^{2+}$ (1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 . A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação na região entre 215 e 235 nm.

Na Figura 5.15 b exibe-se os espectros de emissão do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ca}^{2+}$ (1,5 mol-%) registrados a temperatura ambiente na região de 200–750 nm, sob excitação com radiação Síncrotron no VUV (5,6, 7,0 e 8,0 eV ou 221, 177 e 155 nm). Os espectros exibem uma banda

de emissão larga, iniciando em ~ 250 nm e estendendo-se até ~ 650 nm, atribuída à emissão de defeitos causados pela dopagem aliovalente do íon Ca^{2+} no sítio de Lu^{3+} [11]. Também é possível observar a emissão das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ do íon Tb^{3+} , devido a impurezas presentes no precursor do Lu_2O_3 . Além disso, a emissão de impurezas de Tb^{3+} também indicam à eficiente transferência de energia da matriz para o íon térbio trivalente.

No caso da luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL, *X-ray excited optical luminescence*), a excitação do material é realizada da mesma maneira que na técnica de XAFS. No entanto, a emissão ocorre na região do UV-Vis-NIR gerada por centros opticamente ativos. O processo de emissão luminescente quando um material é excitado por raios X, também chamado de radioluminescência ou cintilação, ocorre por mecanismos que envolvem a criação de pares elétron-buraco, transferência de energia e relaxação da rede. Dessa maneira, o espectro de excitação proveniente do XEOL, na região da borda de absorção da espécie em análise, tem características similares aos espectros de XAFS possibilitando extrair informações de estado de oxidação, distância média de ligação, entre outras. Já o espectro de emissão, oferece informações da cintilação e seu mecanismo gerado pelo centro emissor [19,20].

Os espectros de excitação XEOL do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (1,0 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 5 % m/m foram registrados a temperatura ambiente no intervalo de 50 eV antes e 100 eV após as bordas L_{III} dos elementos Lu (9244 eV) e Tb (7514 eV), monitorando em 544 nm da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Figura 5.16 a,b, linha azul). As medidas de XANES em ambas as bordas foram utilizadas para fins de comparação (Figura 5.16 a,b, linha vermelha). O ruído das medidas de excitação XEOL é proveniente da baixa resolução obtida pelo espectrofluorímetro. Os resultados de XEOL são semelhantes aos de espectros típicos de XANES, em que o aumento abrupto na absorção indica as bordas dos elementos Lu e Tb presentes no material. Através dos dados de XEOL é possível afirmar que há apenas íons lutécio trivalente no material (Figura 5.16 a), no entanto, o dopante térbio pode

estar presente nos estados trivalente e tetravalente devido a presença da borda em 7520 eV e uma pequena borda em 7528 eV (Figura 5.16 b), respectivamente. Este resultado indica que as medidas XEOL podem ser mais sensíveis para presença de Tb^{IV} no material comparadas às medidas de XANES.

Também foram registrados os espectros de emissão XEOL do material a temperatura ambiente (Figura 5.16 c) na região de 450 a 750 nm, sob excitação na borda L_{III} dos elementos Lu (9244 eV) e Tb (7514 eV). Os espectros exibem perfis similares ao do espectro de emissão sob radiação UV convencional (Figura 5.11 b), apresentando as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ do íon Tb^{3+} . Nota-se que os perfis espectrais das bandas de emissão do material são similares (Figura 5.16 c), mesmo quando excitado com altas energias (7514 e 9244 eV) capazes de retirar elétrons de camadas internas do íon Lu^{3+} ou do íon Tb^{3+} .

Figura 5.16. Espectros de excitação XEOL e XANES a temperatura ambiente nas borda Lu L_{III} (a) e Tb L_{III} (b) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (1,0 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS com fluxo de H_3BO_3 . Espectros de emissão XEOL a temperatura ambiente do mesmo material sob excitação nas bordas Lu L_{III} e Tb L_{III} (c).

Vale informar que no fenômeno XEOL, após a ionização da matéria, múltiplos processos de decaimentos e espalhamentos geram elétrons na banda de condução e deixam buracos na

banda de valência. Estes pares elétron-buraco, ao recombinarem, podem excitar centros luminescentes, gerando a emissão de luz através de múltiplos canais de luminescência que existam no material. Normalmente no estudo da fotoluminescência, as energias utilizadas no processo de excitação dos elétrons estão compreendidas na faixa espectral do UV-Vis e não são suficientes para ionizar os elementos. Portanto, observou-se que independente do processo de excitação gerado no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$, as bandas de emissão são proveniente das transições intraconfiguracionais $4f^8$ do íon Tb^{3+} .

5.2. Fenômeno da luminescência persistente

Vale lembrar que a luminescência persistente é um fenômeno no qual um material emite radiação (usualmente no UV-Vis-NIR) de segundos a horas após cessada a fonte de excitação que pode ser luz visível, radiação UV, feixe de elétrons *etc.* Este fenômeno é um caso especial da luminescência termoestimulada, onde o material armazena energia nas armadilhas e a libera de maneira gradual através de energia térmica disponível [21,22]. A luminescência persistente tem uma dependência direta com a estrutura de defeitos do material, de modo que sua intensidade e duração são influenciadas por fatores como: matriz hospedeira, energia do *band gap*, íons dopantes e co-dopantes, método de preparação, dentre outros.

5.2.1. Luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$

Com o intuito de estudar o comportamento da luminescência persistente, foi registrado os espectros de emissão deste fenômeno para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com H_3BO_3 , Na_2CO_3 ou sem fluxo. A amostra foi irradiada em 267 nm (transição $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$) durante 3 min, após cessada a irradiação, esperou-se 10 s para registrar os espectros de luminescência persistente que está ilustrado na Figura 5.17 (a). Os espectros de emissão da luminescência persistente apresentam apenas

bandas finas atribuídas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_{2-4}$, $^3H_{4-6}$ e $^3P_{0,1} \rightarrow ^1G_4$, $^3F_{2-4}$, $^3H_{4-6}$ do íon Pr^{3+} , similar aos espectros sob contínua excitação UV (Figura 5.1 b) [1,2]. No entanto, a presença de bandas alargadas relativas as transições intraconfiguracionais $4f^2$ é causada pelo uso de fendas largas durante o registro dos espectros, porque a emissão da luminescência persistente tem uma menor intensidade em comparação à emissão sob contínua excitação UV.

Figura 5.17. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo.

Em todos os espectros da luminescência persistente é possível observar uma maior contribuição das transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_{2-4}$, $^3H_{5,6}$ e $^3P_{0,1} \rightarrow ^1G_4$, $^3F_{3,4}$ comparado aos espectros sob contínua excitação UV. Os materiais sintetizados com diferentes precursores e fluxos têm diferentes relações de intensidade entre as transições presentes na região do vermelho e NIR. As maiores intensidades de emissão na região do NIR (800 a 1000 nm) em relação às na região do vermelho (600 a 700 nm) podem ser justificadas pela relaxação da transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. Este comportamento é devido aos processos de relaxação cruzada causados provavelmente pelas

diferentes quantidades de *clusters* $\text{Pr}_{\text{Lu}}^{\text{X}} - \text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} - \text{Pr}_{\text{Lu}}^{\text{X}}$ formadas de acordo com o precursor e fluxo utilizado. No entanto, estudos estruturais adicionais utilizando *Extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS) são necessários para confirmar esta hipótese.

Foi realizado o estudo qualitativo da duração da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com H_3BO_3 , Na_2CO_3 ou sem fluxo. As curvas de decaimento da luminescência persistente foram registradas monitorando a emissão em 634 nm (transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$), após cessada a irradiação em 267 nm (transição $4\text{f}^2 \rightarrow 4\text{f}^15\text{d}^1$) durante 3 min a 300 K (Figura 5.17 b). O fósforo sintetizado a partir de nitratos e com fluxo de Na_2CO_3 exibe o maior tempo de duração da luminescência persistente (quando extrapolada a curva de decaimento). Os outros materiais têm um decaimento da luminescência persistente mais rápido do que o fósforo previamente mencionado. Exceto o material preparado a partir de óxidos e sem fluxo que não apresenta o fenômeno da luminescência persistente.

É observado que os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir dos precursores nitratos exibem maior intensidade e maior duração da luminescência persistente em comparação aqueles preparados a partir de óxidos (Figura 5.17 b). Isto ocorre provavelmente devido à maior quantidade de Pr^{IV} presente nos materiais preparados a partir de óxidos (Tabela 4.3), que podem suprimir a luminescência persistente. O material preparado a partir de nitratos e com fluxo de H_3BO_3 exibe um rápido decaimento da luminescência persistente monitorado na transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, devido a sua maior relaxação para as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2; ^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ na região do NIR.

A fim de comparar o fenômeno da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados por diferentes métodos (MASS sem fluxo e com H_3BO_3 ou cerâmico com H_3BO_3), foram registrados os espectros de emissão a temperatura ambiente com 3 min de *delay* após cessada a irradiação em 267 nm (Figura 5.18 a). Todos os materiais

apresentam perfis espectrais similares, com a presença das transições $4f^2 \rightarrow 4f^2$ do íon Pr^{3+} [1,2]. A utilização do fluxo de H_3BO_3 aumenta consideravelmente a intensidade da luminescência persistente possivelmente pela agregação das partículas e diminuição da área superficial, que reduz a contribuição do decaimento não radiativo oriundos de grupos $-\text{OH}$ superficiais [23]. Por outro lado, o material preparado pelo método cerâmico mesmo com a presença do fluxo de H_3BO_3 não apresenta intensidade considerável da luminescência persistente. Este resultado pode ser devido à baixa temperatura de síntese, que não é capaz de gerar defeitos suficientes no material que aumentam a eficiência de armazenamento de energia e de transferência para os íons Pr^{3+} .

Figura 5.18. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico.

As curvas de decaimento da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais preparados com o íon Pr^{3+} (Figura 5.18 b) foram obtidos monitorando em 634 nm

após cessada a irradiação em 267 nm. O material preparado pelo método MASS e com fluxo de H_3BO_3 apresenta maior intensidade e duração da luminescência persistente comparado aos outros materiais. Este resultado corrobora com os dados obtidos nos espectros de emissão da luminescência persistente (Figura 5.18 a) e apresentam as mesmas justificativas mencionadas no parágrafo anterior. Também é possível observar que na curva de decaimento da luminescência persistente do fósforo preparado pelo método MASS e com fluxo de H_3BO_3 há um rápido decaimento inicial (~ 40 s) antes de estabilizar em um decaimento lento e linear com intensidade elevada mesmo após ~ 1200 s. Isto indica que a emissão da luminescência persistente do material é proveniente da liberação de portadores de carga presentes em armadilhas rasas (~ 40 s) e profundas (~ 1200 s).

A Figura 5.19 (a,b) exibem os espectros de emissão e curvas de decaimento da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ variando apenas a

Figura 5.19. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,03–1,0 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS. A figura inserida mostra a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de praseodímio.

concentração do dopante Pr^{3+} . É possível observar na [Figura 5.19 \(a,b\)](#) que a luminescência persistente mais intensa e com maior duração é do material com concentração de 0,05 mol-% de Pr^{3+} e 0,1 mol-% de Hf^{IV} que está de acordo com resultados reportados na literatura [24]. A maior concentração de Pr^{3+} (0,1; 0,5 e 1,0 mol-%) no material diminui a intensidade e duração do fenômeno causado por processos de relaxação cruzada. O material contendo a 0,03 mol-% de Pr^{3+} apresenta também menor intensidade e duração da luminescência persistente devido a dependência deste fenômeno com a concentração, que não alcançou o valor “ideal” otimizado (0,05 mol-%).

Figura 5.20. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0–1,5 mol-%) preparados pelo método MASS. A figura inserida mostra a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de háfnio.

Também foi feito o estudo espectroscópico baseado nos espectros de emissão e curvas de decaimento da luminescência persistente destes materiais ([Figura 5.20 a,b](#)) variando apenas a concentração de Hf^{IV} (0; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mol-%). Nota-se que a utilização do co-

dopante Hf^{IV} aumenta a intensidade (Figura 5.20 a) e duração (Figura 5.20 b) da luminescência persistente devido a dopagem aliovalente deste íon nos sítios de Lu^{3+} , que é capaz de gerar defeitos eletrônicos na estrutura da matriz de Lu_2O_3 armazenando energia e transferindo para o íon ativador Pr^{3+} . Contudo, a elevada concentração do co-dopante Hf^{IV} causa processos de decaimentos não radiativo que suprimem a luminescência persistente. Por fim, a maior intensidade e duração da luminescência persistente foi para o material com concentração 0,1 mol-% de Hf^{IV} .

Quando um fósforo com luminescência persistente é excitado, a intensidade da luminescência não atinge imediatamente um valor constante. Este fenômeno, chamado carregamento da luminescência persistente, está relacionado à densidade de armadilhas no material. Neste trabalho foi registrada a curva de carregamento do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS com H_3BO_3 irradiando em 267 nm e monitorando em 634 nm (Figura 5.21). A curva de carregamento atingiu muito rápido seu patamar (~ 15 s), indicando que o material apresenta baixa densidade de armadilhas que transferem energia para o íon ativador quando comparado à materiais como $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [25].

Figura 5.21. Curva de carregamento da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS.

A fim de estudar a influência do comprimento de onda da irradiação de excitação na luminescência persistente do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%), foram registrados os espectros de luminescência persistente (Figura 5.22 a) a temperatura ambiente com 3 min de *delay* após cessada a irradiação em 225 (*band gap*), 267 ($4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$) e 489 nm ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0-2}, ^1\text{I}_6$). Todos os perfis espectrais são similares (Figura 5.22 a), contudo, a intensidade da luminescência persistente aumenta quando o material é excitado nos comprimentos de onda 489, 225 e 267 nm atribuídas as transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0-2}, ^1\text{I}_6$, *band gap* e $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$, respectivamente.

Figura 5.22. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias (225, 267 e 489 nm).

As curvas de decaimento da luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) também foram registradas nas mesmas condições dos espectros de luminescência persistente, contudo, a emissão foi monitorada em 634 nm (Figura 5.22 b). Os resultados obtidos corroboram com os espectros da luminescência persistente (Figura 5.22 a), indicando

que o material quando excitado na banda interconfiguracional do íon Pr^{3+} apresenta maior duração e intensidade da luminescência persistente.

Para uma investigação mais detalhada da influência do comprimento de onda da irradiação de excitação no fenômeno da luminescência persistente, curvas de carregamento e decaimento do fenômeno foram registradas para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) utilizando radiação sincrotron na região do UV-VUV (Figura 5.23). As curvas foram obtidas a temperatura ambiente com emissão coletada entre 400–750 nm e sob excitação (carregamento) ou após excitação (decaimento) em 4,7 (264 nm; $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$), 5,8 (214 nm; *band gap*) e 8,0 eV (155 nm; acima do *band gap*).

Figura 5.23. Curvas de carregamento (a) e decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias na região do VUV.

A curva de carregamento da luminescência persistente sob excitação em 4,7 eV (Figura 5.23 a) mostra um brusco aumento da intensidade da luminescência seguido de um pequeno aumento de intensidade. Isto indica o armadilhamento de portadores de carga nos defeitos durante a excitação até sua saturação, considerando os processos de armadilhamento, desarmadilhamento e emissão do íon Pr^{3+} acontecendo simultaneamente. As outras curvas de carregamento (sob excitação em 5,8 e 8,0 eV) também exibem um súbito aumento da

intensidade, porém, ocorre em seguida uma diminuição gradual da luminescência. Este resultado sugere o desarmadilhamento dos portadores de carga seguido da transferência para o íon Pr^{3+} com posterior emissão.

Os dados das curvas de carregamento corroboram com as curvas de decaimento da luminescência persistente (Figura 5.23 b), onde o material após irradiação na transição $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ tem maior intensidade e duração da luminescência persistente. É importante salientar que a intensidade absoluta da luminescência nas curvas de carregamento (Figura 5.23 a) não indica uma maior luminescência persistente como observado na Figura 5.23 (b).

5.2.2. Luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$

Neste item será abordado o estudo da luminescência persistente dos materiais contendo Eu^{3+} como dopante, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$, preparados por diferentes métodos (MASS sem fluxo e com H_3BO_3 ou cerâmico com H_3BO_3). Os espectros de emissão da luminescência persistente foram registrados a temperatura ambiente com 3 min de *delay* após cessada a irradiação em 255 nm atribuída a LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$ (Figura 5.24 a,c). Os espectros da luminescência persistente apresentam apenas bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 0–4) do íon Eu^{3+} . É importante observar que a maior largura de bandas também é justificada pelo uso de fendas mais largas. Ademais, os materiais preparados com H_3BO_3 e pelo método MASS apresentaram maior luminescência persistente justificada pela menor área superficial das partículas e consequentemente menor supressão por grupos $-\text{OH}$ de superfície [23], bem como, maior temperatura atingida durante a preparação.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais contendo Eu^{3+} foram registradas (Figura 5.24 b,d) a temperatura ambiente após 3 min de irradiação em 255 nm e emissão monitorada em 613 nm. Os resultados confirmam que os fósforos preparados pelo método MASS e com H_3BO_3 apresentam maior intensidade e duração da luminescência

Figura 5.24. Espectros de emissão (a,b) e curvas de decaimento (c,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico.

persistente, corroborando com os espectros de emissão (Figura 5.24 a,c).

É observado nos espectros da luminescência persistente dos materiais dopados com Eu^{3+} (Figura 5.24 a,c) as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 0–4) com diferentes relações de intensidade de emissão comparadas às dos espectros sob excitação UV (Figuras 5.7 b e 5.8 b) [6,26]. De fato, a maior diferença é a baixa intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e a ausência da emissão atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} no sítio C_2 (~ 589 nm). Este resultado tem sido interpretado pela transferência de energia mais eficiente das armadilhas para os íons Eu^{3+} no sítio S_6 do que no C_2 [27,28]. Isto pode ocorrer, por exemplo, pela proximidade espacial dessa armadilha em relação ao sítio S_6 e a baixa transferência de energia do sítio S_6 para o C_2 [2].

Também os espectros de emissão da luminescência persistente foram registrados para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 mol-%) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Eu: 0,2 & Ca: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 3,0 mol-%) variando a concentração de dopantes e co-dopantes (Figuras 5.25), respectivamente. É notado que os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopados nas concentrações de 0,05 e 0,5 mol-% apresentam maiores intensidades da luminescência persistente. Deve-se considerar que a maior contribuição no espectro do material com 0,05 mol-% de Eu^{3+} é oriunda do sítio C_2 , enquanto que no espectro do material com 0,5 mol-% é do sítio S_6 , como evidenciado na Figura 5.25 (a) inserida. Neste caso, estamos considerando as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ provenientes do sítio S_6 e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do sítio C_2 .

Nos espectros dos materiais com maiores concentrações de Eu^{3+} (1,0 e 2,0 mol-%) as contribuições dos sítios C_2 e S_6 são praticamente iguais, mas tem um pequeno aumento da contribuição do sítio C_2 em relação ao espectro do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol-%. Uma proposta para explicação deste resultado é o aumento da quantidade de íons Eu^{3+} no sítio S_6 com o aumento da dopagem até a concentração limite de 0,5 mol-%.

Nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.25 b) a concentração de Eu^{3+} foi estabelecida como 0,2 mol-%, devido apresentar uma relação de intensidade $I(\text{S}_6):I(\text{C}_2)$ intermediária nos

espectros dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 5.25 a, inserida). Portanto, o propósito foi observar como essa proporção varia com a co-dopagem de Ca^{2+} . Nos espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais co-dopados com Ca^{2+} a relação de intensidade $I(\text{S}_6):I(\text{C}_2)$ mostra uma tendência a diminuir com o aumento da concentração de Ca^{2+} (Figura 5.25 b, inserida). Isto pode ser explicado pela maior contribuição da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ oriunda do sítio C_2 .

Figura 5.25. Espectros de emissão da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,05–2,0 mol-%; a) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0–3,0 mol-%; b) preparados pelo método MASS. As figuras inseridas mostram a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de európio (a) ou cálcio (b).

A inserção de íons Ca^{2+} na matriz de Lu_2O_3 ou possíveis defeitos gerados na compensação de carga ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) podem gerar uma quebra do centro de inversão do íon Eu^{3+} no sítio S_6 . Esta quebra de simetria pode aumentar a intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Também a acomodação de íons Ca^{2+} nos sítios S_6 pode levar a ocupação de mais íons Eu^{3+} no sítio C_2 aumentando a intensidade da luminescência persistente da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Vale ressaltar que a presença do íon Ca^{2+} intensifica a luminescência persistente de todos

materiais co-dopados, em especial do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0,5 mol-%) que apresenta maior intensidade de emissão. Por fim, fica evidente que os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ com diferentes concentrações do dopante Eu^{3+} e do co-dopante Ca^{2+} podem atuar como fósforos que apresentam luminescência persistente com cores sintonizáveis.

A Figura 5.26 exibe as curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ registradas a temperatura ambiente após 3 min de irradiação à 255 nm (LMCT O^{2-} (2p) $\rightarrow$ Eu^{3+} (4f)) monitoradas nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ (583 e 613 nm, respectivamente). É possível observar que apesar da diferença de relação de intensidades o perfil do decaimento é similar em um mesmo material. Isto é um indicativo que as armadilhas

Figura 5.26. Curvas de decaimento da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,05–2,0 mol-%; a,b) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0–3,0 mol-%; c,d) preparados pelo método MASS monitorando em 583 e 613 nm.

que transferem energia para os íons Eu^{3+} no sítio S_6 devem ser as mesmas para os íons Eu^{3+} no sítio C_2 . No entanto, dados de termoluminescência seletivas para emissão em 583 e 613 nm são necessários para confirmar essa sugestão.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais dopados com Eu^{3+} indicam que as maiores intensidades e durações da luminescência persistente são para os fósforos dopados nas concentrações de 0,05 e 0,5 mol-% (Figura 5.26 a,b). No caso dos dados das curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.26 c,d) confirmam que a co-dopagem aumenta a intensidade e duração do fenômeno em especial no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0,5 mol-%). Provavelmente isto ocorre devido à defeitos causados pela inserção de íons Ca^{2+} em sítios de Lu^{3+} (Ca'_{Lu}) e de compensação de carga ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) capazes de armazenar energia e transferir para o íon Eu^{3+} .

As curvas de carregamento da luminescência persistente (Figura 5.27) dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ foram registradas com o intuito de obter informações relativas à densidade de defeitos capazes de transferir energia para o íon Eu^{3+} . Elas foram obtidas a temperatura ambiente sob excitação em 255 nm (LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$) e monitoradas em 583 e 613 nm relativas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$, respectivamente. As curvas atingem seu patamar

Figura 5.27. Curvas de carregamento da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,2 mol-%) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,2 & 0,5 mol-%) preparados pelo método MASS monitorando em 593 e 613 nm.

em poucos segundos após iniciada a irradiação (< 5 s), indicando que os materiais exibem baixa densidade de armadilhas capazes de transferir energia para o íon Eu^{3+} . Além disso, as curvas apresentam perfis similares independente da região monitorada e da presença do íon co-dopante Ca^{2+} .

A influência do comprimento de onda da irradiação na luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ também foram estudados. Os espectros de luminescência persistente foram registrados a temperatura ambiente (Figura 5.28 a,c) com 3 min de *delay* após cessada a irradiação em 225 (*band gap*), 255 (LMCT O^{2-} (2p) $\rightarrow$ Eu^{3+} (4f)) e 394 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$). Quando os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ são excitado na banda LMCT é possível observar o fenômeno luminescência persistente mesmo após 3 min de cessada a irradiação, contudo, a intensidade é menor que ao excitar no *band gap*. Ao irradiar o material na transição $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} os fósforos não apresentam o fenômeno da luminescência persistente (após 3 min de cessada a excitação).

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.28 b,d) também foram registradas com emissão monitorada em 613 nm após cessada a excitação em 225 nm (*band gap*), 255 (LMCT O^{2-} (2p) $\rightarrow$ Eu^{3+} (4f)) e 394 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$). Os resultados corroboram com os espectros da luminescência persistente, indicando que os materiais quando excitado no *band gap* apresentam maior duração e intensidade da luminescência persistente em relação aos mesmos materiais irradiados na banda LMCT. Porém, ao excitar na transição $^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} este fenômeno praticamente não é observado.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de carregamento e decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ quando excitados na região do UV-VUV e monitoramento com emissão entre 400–750 nm. Lembrando que tanto para o material sob irradiação continua (carregamento) ou após cessada a irradiação (decaimento) foram utilizados

os comprimentos de onda de 264 (4,7 eV; LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}(4f)$), 214 (5,8 eV; *band gap*) e 155 nm (8,0 eV; acima do *band gap*). Todas as curvas de carregamento da luminescência persistente dos materiais exibem um rápido aumento da intensidade da luminescência (Figura 5.29 a,c). Contudo, a curva sob excitação em 5,8 eV apresenta um carregamento mais gradual.

Figura 5.28. Espectros de emissão (a,c) e curvas de decaimento (b,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ e $Lu_2O_3:Eu^{3+},Ca^{2+}$ preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias (255 e 394 nm).

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais (Figura 5.29 b,d) indicam que o fenômeno é mais duradouro e intenso para aqueles após excitação no *band gap* ou em energia acima (5,8 e 8,0 eV). Isto sugere que as armadilhas são carregadas com portadores de carga e após cessada a irradiação o íon Eu^{3+} gera a luminescência persistente. Possivelmente a maior intensidade da luminescência persistente ao excitar no *band gap* (Figura 5.29 b,d) em relação a excitação em energia acima (8,0 eV) é a elevada absorção da matriz em 5,8 eV (Figura 5.10 a,c).

Figura 5.29. Curvas de carregamento (a,c) e decaimento (b,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias na região do VUV.

5.2.3. Luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$

Com objetivo de estudar o comportamento da luminescência persistente nos materiais contendo o íon térbio como dopante ($\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$), foram registrados os espectros de emissão, as curvas de decaimento e curvas de carregamento da luminescência persistente.

A [Figura 5.30](#) (a) mostra os espectros de emissão da luminescência persistente dos materiais contendo Tb^{3+} preparados por diferentes métodos (MASS sem fluxo e com H_3BO_3 ou cerâmico com H_3BO_3) registrados após 3 min de *delay*, utilizando a irradiação em 261 nm durante 3 min. Os espectros de emissão também exibem bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ do íon Tb^{3+} , similar aos espectros sob excitação UV ([Figura 5.11 b](#)) [2,26].

Figura 5.30. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparados com H_3BO_3 5,0 % m/m e sem fluxo pelo método MASS, bem como, com H_3BO_3 5,0 % m/m pelo método cerâmico.

As diferenças nos perfis espectrais da luminescência persistente ([Figura 5.30 a](#)) e sob excitação UV ([Figura 5.11 b](#)) podem ser explicados pela emissão da luminescência persistente

de íon Tb^{3+} preferencialmente no sítio S_6 do que no sítio C_2 [2] e devido a maior largura das fendas utilizadas nos espectros da luminescência persistente. Além do mais, a maior degenerescência do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} em relação ao nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , juntamente com as correspondentes regras de seleção, dificultam a confirmação dessa hipótese através dos espectros dos materiais contendo Tb^{3+} .

É possível observar nos espectros da luminescência persistente (Figura 5.30 a) que o fósforo sintetizado pelo método MASS utilizando H_3BO_3 apresenta maior intensidade da luminescência persistente seguido pelo preparado pelo método cerâmico. Contudo, o material preparado pelo método MASS sem fluxo não exibiu o fenômeno.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos dopados com Tb^{3+} foram registradas após irradiação durante 3 min em 261 nm com monitoramento em 544 nm (Figura 3.30 b). A curva do material preparado pelo método MASS com H_3BO_3 exibe maior intensidade e duração da luminescência persistente, devido este método atingir maiores temperaturas de síntese (1350 °C) e, provavelmente, gerar mais defeitos no material. Além disso, a utilização do fluxo H_3BO_3 aumenta a intensidade e duração da luminescência persistente. Isto ocorre possivelmente pela diminuição da área superficial e, conseqüentemente, ao menor decaimento não radiativo devido a diminuição de grupos $-\text{OH}$ superficiais [23].

O material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 3.30) apresenta maior intensidade e mais longa duração da luminescência persistente quando comparado com os outros materiais dopados com Pr^{3+} ou Eu^{3+} (Figuras 5.18 e 5.24, respectivamente). A emissão da luminescência persistente do térbio pode atingir 8 h de duração, embora qualitativamente a luminescência persistente foi detectada até 30 h com uma câmera fotográfica (*Canon Rebel T4i*) CCD (Figura A3). O longo tempo de vida da luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ é proveniente da elevada densidade de armadilhas capazes de armazenar portadores de carga e uma eficiente transferência de energia para o íon Tb^{3+} a temperatura ambiente.

Agora, quando se considera a variação da concentração do dopante Tb^{3+} (0,03–1,0 mol-%) e do co-dopante Ca^{2+} (0–3,0 mol-%) no material (Figura 5.31) é observado que a luminescência

Figura 5.31. Espectros de emissão (a,c) e curvas de decaimento (b,d) da luminescência persistente a temperatura ambiente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,03–1,0 & 0–3,0 mol-%) preparados pelo método MASS. As figuras inseridas mostra a relação da área integrada dos espectros em relação à concentração de térbio (a) ou cálcio (c).

persistente de maior intensidade e de duração é do material com 0,5 mol-% de Tb^{3+} e 1,5 mol-% de Ca^{2+} . A duração e a intensidade da luminescência persistente intensificam com o aumento da concentração de Tb^{3+} até atingir um máximo de 0,5 mol-%, porém para a dopagem com o valor de 1,0 mol-% diminuem por processos de relaxação cruzada (Figura 5.31 a,b).

A utilização do co-dopante Ca^{2+} aumenta drasticamente a intensidade e duração da luminescência persistente (Figura 5.31 c,d) devido a co-dopagem aliovalente deste íon nos sítios de Lu^{3+} , gerando defeitos que armazenam cargas e depois transferem para o íon Tb^{3+} . No entanto, na concentração de 3,0 mol-% de Ca^{2+} a intensidade e duração do fenômeno diminui, proveniente de processos de decaimentos não radiativos gerados pelo excesso de defeitos que suprimem a luminescência persistente.

Também foi registrada a curva de carregamento da luminescência persistente para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.32) sob excitação em 261 nm ($4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) e monitoramento em 544 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$). A curva atinge o patamar em ~ 400 s após início da radiação do fósforo. Como todas as curvas dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ ($\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}; \text{Eu},\text{Ca}^{2+}; \text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$) foram registradas nas mesmas condições, é possível afirmar que o material dopado com $\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ apresenta uma maior densidade de armadilhas capazes de armazenar energia e

Figura 5.32. Curva de carregamento da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS.

transferir gradativamente para o íon Tb^{3+} , a temperatura ambiente. Este resultado corrobora com dados das curvas de decaimento da luminescência persistente onde o fenômeno é mais duradouro e intenso para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ [2].

O estudo da influência do comprimento de onda de excitação na luminescência persistente do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) foi realizado através de espectros e curvas de decaimento da luminescência persistente (Figura 5.33). Os espectros foram registrados a temperatura ambiente com 3 min de *delay* (Figura 5.33 a) após cessada a irradiação em 225 (*band gap*), 261 ($4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) e 373 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5G_{5,6}$). Os perfis espectrais (Figura 5.33 a) dos materiais irradiados em 225 e 261 nm são similares, apresentando as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ [2,26]. Quando o material é irradiado na transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ (261 nm) a intensidade da luminescência persistente é maior do que em relação à irradiação no *band gap* (225 nm). Por outro lado, ao irradiar o material nas transições intraconfiguracionais (373 nm) não é possível observar luminescência persistente.

Figura 5.33. Espectros de emissão (a) e curvas de decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias (225, 261 e 373 nm).

As curvas de decaimento da luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ foram obtidas após 3 min de excitação nos mesmos comprimentos de onda dos espectros mencionado anteriormente e com emissão monitorada em 544 nm (Figura 5.33 b). Os resultados obtidos pelas curvas de decaimento corroboram com os espectros da luminescência persistente (Figura 5.33 a), indicando que o material após irradiado na banda interconfiguracional ($4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$) do íon Tb^{3+} apresenta maior duração e intensidade da luminescência persistente. Contudo, após irradiação na banda intraconfiguracional $4f^8$ do térbio não é possível detectar este fenômeno.

As curvas de carregamento e decaimento da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ também foram registradas utilizando radiação sincrotron na região do UV-VUV (Figura 5.34). As curvas foram obtidas a temperatura ambiente, com emissão coletada entre 400–750 nm e sob irradiação (carregamento) ou após irradiação (decaimento) em 4,0 (310 nm; $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$), 5,8 (214 nm; *band gap*) e 8,0 eV (155 nm; acima do *band gap*). A excitação na transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ foi realizada em menor energia para evitar possíveis influências da excitação no *band gap*.

Figura 5.34. Curvas de carregamento (a) e decaimento (b) da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS sob diferentes irradiações prévias na região do VUV.

A curva de carregamento da luminescência persistente do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ quando excitado na transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ (4,0 eV) exibe um gradual aumento de sua intensidade até ~ 200 s (Figura 5.34 a). No caso da curva sob excitação no *band gap* (5,8 eV), ocorre o aumento de intensidade até atingir o patamar a ~ 25 s. No entanto, ao excitar o material em uma energia muito acima do *band gap* (8,0 eV) a curva de carregamento tem um rápido aumento de intensidade e logo após diminui de intensidade até estabilizar a partir de ~ 125 s. Os dados indicam que o material excitado na transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ apresenta maior população de portadores de carga nas armadilhas capazes de gerar o fenômeno da luminescência persistente. Entretanto, as armadilhas previamente carregadas no material liberam portadores de carga ao excitar o fósforo em energias muito acima do *band gap* (8,0 eV).

Os dados das curvas de decaimento (Figura 5.34 b) corroboram com os das curvas de carregamento (Figura 5.34 a), pois, após a irradiação do material na transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ (4,0 eV) a luminescência persistente é mais intensa e duradoura do que o fenômeno após irradiação no *band gap* (5,8 eV). Ademais, ao excitar em energias muito acima do *band gap* (8,0 eV) a luminescência persistente é muito menor (Figura 5.34 b). Este resultado corrobora com aquele do carregamento da luminescência persistente (Figura 5.34 a), evidenciando uma diminuição de portadores de cargas nos defeitos capazes de gerar o fenômeno.

5.3. Diagrama de cromaticidade CIE

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas (azul, verde e vermelho). A *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais azul, verde e vermelho gerados no olho humano devido à incidência de luz. A pureza (ou seja, monocromaticidade) de uma emissão também pode ser avaliada pelo

diagrama CIE. Quanto mais pura for a emissão, mais próximo da borda do diagrama se encontrará o ponto correspondente. Portanto, as coordenadas CIE foram obtidas para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) apresentando luminescência sob radiação UV e luminescência persistente na região do visível.

As coordenadas x,y de cromaticidade CIE geradas a partir dos espectros de emissão sob irradiação UV dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu; Eu,Ca²⁺; ou Tb,Ca²⁺) preparados com fluxo de H_3BO_3 pelo método MASS são (0,65:0,30), (0,66:0,32), (0,66:0,32) e (0,37:0,53), respectivamente (Figura 5.35) [2,29]. Os materiais dopados com os íons Pr³⁺ e Eu³⁺ exibem emissão de cor vermelha oriundas das transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, respectivamente. No caso do fósforo dopado com Tb³⁺, a cor de emissão verde é gerada devido à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 545 nm de maior intensidade.

Os diagramas de cromaticidade CIE dos materiais que apresentam a luminescência persistente $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu; Eu,Ca²⁺; ou Tb,Ca²⁺) apresentam coordenadas de cor da emissão (0,70:0,29), (0,57:0,36), (0,65:0,35) e (0,32:0,55), respectivamente (Figura 5.35) [2,29]. As coordenadas CIE relativas às emissões da luminescência persistente são similares às respectivas coordenadas da luminescência quando sob excitação UV. As pequenas diferenças podem ser explicadas pela emissão da luminescência persistente preferencialmente pelos TR³⁺ nos sítios S₆ do que os TR³⁺ no sítio C₂. Este efeito é mais pronunciado nos materiais dopados com Eu³⁺, principalmente sem a presença do íon co-dopante Ca²⁺, devido a menor contribuição da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (atribuída ao Eu³⁺ no sítio C₂) nos espectros de luminescência persistente em relação aos espectros sob excitação UV. Os materiais dopados com Pr³⁺,Hf^{IV} e Eu³⁺,Ca²⁺ apresentam emissão vermelha da luminescência persistente. Por outro lado, os fósforos dopados com Eu³⁺ e Tb³⁺,Ca²⁺ exibem cor de emissão deste fenômeno na região do vermelho-alaranjado e verde, respectivamente. Estes resultados indicam

que a dopagem com íons terras raras trivalentes e a utilização de íons co-dopantes podem favorecer a sintonização de cores da luminescência persistente.

Figura 5.35. Diagrama de cromaticidade CIE exibindo as coordenadas de cor de emissão e fotografias referentes à luminescência sob excitação UV e luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu ; Eu,Ca^{2+} ; ou Tb,Ca^{2+}) preparados com H_3BO_3 pelo método MASS[29].

5.4. Termoluminescência

A termoluminescência ou luminescência termoestimulada é um fenômeno de emissão de luz que ocorre através do aquecimento de uma amostra após cessada a absorção de energia (luz ambiente, solar, radiação UV, raios X, raios γ etc). Esse fenômeno é diferente da incandescência, que emite radiação de corpo negro originada por meio do aquecimento do material. Na termoluminescência, o material deve possuir portadores de carga (elétrons ou buracos) armadilhados em defeitos de sua rede e para isso precisa ser previamente excitado. De forma geral, o mecanismo da TL pode ser resumido em três processos: *i*) absorção de luz; *ii*) armadilhamento do elétron (Figura 5.36 a) ou buraco (Figura 5.36 b) e *iii*) a emissão de luz após a absorção de energia térmica [30,31].

Figura 5.36. Esquema do mecanismo de termoluminescência: 1) absorção da luz; 2) armadilhamento do elétron (a) ou buraco (b) e 3) emissão de luz após absorção de energia térmica.

A cinética que ocorre durante o fenômeno de termoluminescência não é trivial, no entanto, muitos esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de métodos teóricos para sua explicação. A maioria das pesquisas são baseadas nos trabalhos pioneiros de Randall e Wilkins [32]. O modelo inicial consistia de uma armadilha, um centro de recombinação e todos processos descritos na Figura 5.36. Neste caso, o tempo médio (t) que uma armadilha fica carregada depende de sua diferença de energia com a banda de valência ou condução (E , energia de ativação), bem como, da temperatura (T) fornecida, podendo ser descrita como:

$$t = s^{-1} e^{\left(\frac{E}{kT}\right)} \quad (5.1)$$

onde s é o fator de frequência (em s^{-1}) que indica a facilidade do elétron ou buraco ser liberado da armadilha e k a constante de Boltzmann.

A intensidade da curva de TL, $I(t)$, é proporcional à velocidade de liberação do elétron ou buraco da armadilha, e é dado por:

$$I(t) = n(t) s e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (5.2)$$

onde $n(t)$ é o número de elétrons ou buracos armadilhados no tempo t . É importante ressaltar que este processo descrito por Randall e Wilkins é considerado como uma cinética de primeira ordem, onde a probabilidade de rearmadilhamento do elétron ou buraco é insignificante.

Em 1948, Garlick e Gibson [33] propuseram o modelo de cinética de segunda ordem, onde leva em consideração o efeito de rearmadilhamento (Equação 5.3). De acordo com o modelo, a intensidade da termoluminescência pode ser expressa como:

$$I(t) = \frac{n(t)^2}{N} s e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (5.3)$$

onde N é o número total de armadilhas.

Alguns anos depois, May e Partridge [34] descobriram que nem todas as curvas de termoluminescência se encaixam bem nos modelos de primeira e segunda ordem. Portanto, foi proposto que $I(t)$ tinha que ser expresso em termos de n^b , onde b é um parâmetro determinado empiricamente e não é necessariamente apresenta os valores de 1 ou 2 (Equação 5.4).

$$I(t) = n(t)^b s' e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (5.4)$$

Onde s' é o efetivo fator pré-exponencial para cinéticas de ordem geral ($s' = s/N$).

Em um experimento típico de termoluminescência, a amostra é aquecida com uma rampa linear resultando em uma variação de temperatura de $T(t) = T_0 + \beta t$, onde β é o aquecimento linear ($K \cdot s^{-1}$). A mudança de $n(t)$ pode ser expressa como:

$$\frac{dn(T(t))}{dt} = \frac{dn(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{dn(T)}{dT} \quad (5.5)$$

Portanto, a Equação 5.2 pode ser reescrita em função da temperatura T (Equação 5.6).

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (5.6)$$

onde n_0 é o número de elétrons armadilhados no tempo $t = 0$.

Da mesma forma, a equação para o modelo de Garlick e Gibson é:

$$I(T) = n_0^2 s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) / \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^2 \quad (5.7)$$

e para o modelo de May e Partridge é:

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) / \left[1 + \left(\frac{s''(b-1)}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (5.8)$$

onde $s'' = s' n_0^{b-1}$ é um parâmetro empírico agindo como fator de frequência efetivo para cinética de ordem geral. Vale ressaltar que o fenômeno de TL é controlado pelo termo de distribuição de Boltzmann, consequentemente se a armadilha possui energia $E \gg kT$, o elétron ou buraco não será liberado para o ocorrer o processo de recombinação [30].

Com a finalidade de estudar a estrutura de defeitos dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}, \text{M}$ preparados neste trabalho, foram registradas suas curvas de emissão termoluminescente [30,35]. As curvas foram registradas após cessada a irradiação na região do UV necessária para o armadilhamento dos portadores de carga nos defeitos dos materiais.

5.4.1. Termoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$

As curvas de termoluminescência do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS a partir de óxidos e com H_3BO_3 foram registradas variando o tempo de irradiação UV (254 nm) antes da medida (Figura 5.37 a), bem como, o intervalo de retardo do tempo (*delay*) entre a excitação e o início do registro da curva (Figura 5.37 b). Ao aumentar o tempo de duração de irradiação na amostra (Figura 5.37 a), é possível observar um aumento da intensidade das três bandas centradas em 145, 205 e 290 °C até alcançar uma intensidade constante, que foi após ~ 3 min de irradiação. Com a otimização do tempo de irradiação foi possível evidenciar que as armadilhas estão totalmente carregadas com portadores de carga após ~ 3 min de excitação.

Figura 5.37. Curvas de termoluminescência em diferentes tempos de irradiação prévia (a) e tempos de espera (b) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS.

Ao variar o tempo de *delay* entre a excitação e o início do registro da curva (Figura 5.37 b) observa-se uma diminuição das intensidades das três bandas, porém, em maior magnitude as que têm menores temperaturas (145 e 205 °C). Mesmo após 40 min de *delay* as armadilhas relativas às três bandas ainda se mantêm parcialmente carregadas. Portanto, o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ pode gerar o fenômeno da luminescência persistente a temperatura ambiente, bem como, em temperaturas mais altas (~ 100 °C).

Também foi registrada a curva de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 0,05 mol-% a fim de comparar com a curva do material co-dopando com Hf^{IV} (Figura 5.38). O material sem co-dopante também foi excitado com irradiação em 254 nm durante 3 min e *delay* de 3 min. Nota-se na Figura 5.38 que o material sem a presença de háfnio exibe duas bandas de baixa intensidade em 155 e 280 °C. Elas podem ter sido geradas possivelmente por defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) formadas durante o tratamento térmico do material em atmosfera de CO, ou devido a presença de íons Pr^{IV} nos sítios de Lu^{3+} gerando defeitos do tipo $\text{Pr}_{\text{Lu}}^{\bullet}$ ou ainda $\text{O}_i^{\prime\prime}$ por compensação de carga. A presença das três bandas em 145, 205 e 290 °C de alta intensidade nas curvas TL do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ é proveniente

da co-dopagem aliovalente como o íon Hf^{IV} . Portanto, o íon háfnio atua como gerador de defeitos que podem armazenar portadores de carga na matriz de Lu_2O_3 . Os defeitos podem ser formados através da substituição de um íon lutécio por um íon háfnio ($\text{Hf}_{\text{Lu}}^\bullet$) e pela inserção de íons oxigênio em interstícios da matriz (O_i'') por compensação de carga no material.

Figura 5.38. Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},(\text{Hf}^{\text{IV}})$ preparados pelo método MASS.

O estudo da termoluminescência do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ também foi estudado com irradiação em diferentes comprimentos de onda. As amostras foram irradiadas durante 3 min nos comprimentos de onda de 254 ou 365 nm, em seguida aguardou-se 3 min para iniciar o registro das curvas TL ([Figura 5.39](#)). A curva registrada após irradiação em 365 nm apresentou apenas uma banda de baixa intensidade em 155 °C, diferente da curva após irradiação em 254 nm que exibe três bandas de alta intensidade (145, 205 e 290 °C). Portanto, a energia de irradiação em 365 nm não é suficiente para popular armadilhas com portadores de carga, que geram o fenômeno da luminescência persistente no $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$. Em contrapartida, os portadores de carga são promovidos eficientemente para as armadilhas quando o material é irradiado em 254 nm, conseqüentemente, gerando luminescência persistente mais intensa e duradoura.

Figura 5.39. Curvas de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparado pelo método MASS após carregamento com diferentes irradiações.

Além do mais, foram registradas curvas de TL para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados pelo método MASS com diferentes precursores e fluxos (Figura 5.40 a), devido as diferentes propriedades da luminescência persistente destes fósforos (Figura 5.17). Todos os materiais foram irradiados previamente durante 3 min a 254 nm e aguardou-se 3 min antes do início de cada uma das medidas de termoluminescência. As curvas de TL dos fósforos apresentam bandas de emissão com máximos de intensidade em 83, 143, 188, 225, 290 e 355 °C (Figura 5.40 a). Apesar das semelhanças entre as posições de cada uma das bandas, é observado que as suas intensidades são muito diferentes, indicando que as densidades das armadilhas são dependentes também dos fluxos e dos precursores.

O material preparado a partir do fluxo H_3BO_3 e precursores nitratos de terras raras (Pr^{3+} e Lu^{3+}) apresenta maior concentração de armadilhas, como observado nas bandas de alta intensidade no intervalo de temperatura de 150 a 400 °C (Figura 5.40 a). A armadilha de maior densidade encontra-se em ~ 355 °C, indicando que este material exibe luminescência persistente com maior eficiência em temperaturas mais elevadas e, portanto, pode ser aplicado como armazenador de energia a temperatura ambiente.

Figura 5.40. Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados a partir de óxidos ou nitratos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 , 5,0 % m/m de Na_2CO_3 ou sem fluxo (a). Deconvolução das curvas de termoluminescência dos materiais preparados a partir de nitratos com 5,0 % m/m de Na_2CO_3 (b), sem fluxo (c) ou 5,0 % m/m de H_3BO_3 (d) e preparados a partir de óxidos com 5,0 % m/m de H_3BO_3 (e) ou 5,0 % m/m de Na_2CO_3 (f).

Os fósforos preparados a partir de nitratos de terras raras (Pr^{3+} e Lu^{3+}) com o fluxo Na_2CO_3 e também sem fluxo possuem bandas TL de elevada intensidade de emissão localizadas na região próxima a temperatura ideal ($\sim 90^\circ\text{C}$) para produzir a luminescência persistente eficiente a temperatura ambiente (Figura 5.40 a). Portanto, estes dois materiais apresentam maiores intensidades e tempos de duração da luminescência persistente (Figura 5.17 b). Por outro lado, as curvas de TL dos fósforos preparados com precursores óxidos de terras raras ($\text{Pr}^{3+/IV}$ e Lu^{3+}) e com fluxo (Na_2CO_3 ou H_3BO_3) mostram uma baixa densidade de todas as armadilhas (Figura 5.40 a) evidenciadas pelas baixas intensidades das curvas de decaimento da luminescência persistente, como ilustradas na Figura 5.17 b.

Uma análise mais detalhada das curvas de TL dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{IV}$ (0,05 & 0,1 mol-%) preparados por diferentes precursores e fluxos foi realizada através do método de deconvolução, que exibiu uma boa correlação entre os dados experimentais e os calculados (Figura 5.40 b,c,d,e,f). Os perfis das bandas de TL se ajustam a cinética de segunda ordem, indicado pelos seus formatos simétricos. Este resultado evidencia que ocorre um rearmadilhamento eficiente dos portadores de carga [30]. Portanto, as deconvoluções foram realizadas por meio da Equação 5.7 [30,33] e foi possível obter a profundidade das armadilhas que variaram entre 0,70 a 1,40 eV.

Os defeitos presentes nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{IV}$ são originados da co-dopagem com íons háfnio nos sítios de Lu^{3+} ($\text{Hf}_{\text{Lu}}^\bullet$), formando provavelmente defeitos do tipo oxigênio intersticial (O_i'') pela compensação de carga. Também, nos materiais preparados com precursores óxidos que ainda contêm o íon Pr^{IV} ocorre a formação de defeitos do tipo $\text{Pr}_{\text{Lu}}^\bullet$ e, através da compensação de carga, pode haver um aumento da concentração de íons oxigênio nos interstícios (O_i'').

Além disso, quando se utiliza nitratos como precursores são produzidos gases nitrogenados e pela queima incompleta do carvão ocorre a evolução de CO, conseqüentemente, a pressão de

vapor de oxigênio pontualmente é reduzida. Portanto, esses materiais também podem apresentar outros defeitos intrínsecos a rede como vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$).

Além dos íons dopantes (Pr^{IV} e Hf^{IV}) e dos precursores, os fluxos de Na_2CO_3 e H_3BO_3 podem atuar como geradores de defeitos na matriz. Na decomposição do Na_2CO_3 apenas o íon Na^+ pode se manter na estrutura e se alocar provavelmente nos sítios de Lu^{3+} gerando defeitos eletrônicos Na_{Lu}'' . Para compensação de carga pode-se considerar os íons háfnio nos sítios de lutécio ($\text{Hf}_{\text{Lu}}^\bullet$) ou ainda formação de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), pois, a quantidade de íons sódio é muito maior que as de íon háfnio. No caso da utilização de H_3BO_3 como fluxo, o íon boro pode se manter em interstícios da estrutura ($\text{B}_i^{\bullet\bullet\bullet}$) necessitando mais íons oxigênio em interstícios para a compensação de carga (O_i'').

Por fim, a diferença dos perfis das curvas de TL podem ser justificadas pela grande variedade de defeitos possíveis de serem formados nos materiais. Contudo, mais estudos como de espectroscopia EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) podem auxiliar na elucidação da origem desses defeitos eletrônicos.

5.4.2. Termoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$

As curvas de emissão TL dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ foram registradas variando o tempo de irradiação UV (254 nm), bem como, o intervalo de retardo do tempo (*delay*) entre a excitação e o início do registro da curva (Figura 5.41). É notado que mesmo após 10 min de irradiação nos materiais com e sem a presença do co-dopante Ca^{2+} não foi suficiente para saturar as armadilhas com portadores de carga (Figura 5.41 a,c). Os perfis das curvas TL contendo apenas o dopante Eu^{3+} apresentam dois máximos em 132 e 218 °C com aparentemente três bandas sobrepostas (Figura 5.41 a). Em contrapartida, as curvas do material contendo o co-dopante Ca^{2+} (Figura 5.41 c) exibem perfis distintos do material sem co-dopante, com dois máximos em 140 e 280 °C, além de ser composta de no mínimo quatro bandas sobrepostas.

Figura 5.41. Curvas de termoluminescência em diferentes tempos de irradiação prévia (a,c) e tempos de espera (c,d) dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparado pelo método MASS.

Quando é variado o tempo de *delay* para o registro das curvas TL do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 5.41 b) é observado uma grande alteração de seus perfis. As bandas que estão em menor temperatura diminuem de intensidade, enquanto as em maior temperatura aumentam. Este efeito ocorre porque uma parte dos portadores de carga se recombinam gerando luminescência persistente e outra parte é armazenada em armadilhas mais profundas ao longo do tempo. Este comportamento não ocorre para o material co-dopado com Ca^{2+} (Figura 5.41 d), considerando que todas as bandas das curvas TL diminuem proporcionalmente com o aumento do tempo de

delay. Portanto, é consistente que a luminescência persistente tenha maior intensidade de emissão para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.24 b,d). Isto é devido a maior intensidade das bandas TL na temperatura ideal ($\sim 90^\circ\text{C}$) para que ocorra luminescência persistente a temperatura ambiente e, também, por não ocorrer acomodação de portadores de carga em armadilhas mais profundas.

A Figura 5.42 apresenta as curvas de TL dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ registradas após irradiação variando os comprimentos de onda (254 e 365 nm). Primeiramente, as amostras foram irradiadas em 254 ou 365 nm durante 3 min e, em seguida, aguardou-se 3 min para iniciar o registro das curvas. É possível observar que para ambos materiais com e sem o co-dopante Ca^{2+} , as curvas após irradiação em 365 nm exibem uma banda de baixíssima intensidade em torno de 160°C . No entanto, ao irradiar os materiais em 254 nm as curvas exibem bandas de alta intensidade. Ao excitar os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ em 365 nm é possível observar transições $4f^6-4f^6$ do íon Eu^{3+} (Figuras 5.7 a e 5.8 a), contudo, não é observado o fenômeno da luminescência persistente provavelmente pelas armadilhas não serem populadas. Por outro lado, ao excitar em 254 nm a energia é capaz de promover portadores de carga para as armadilhas, gerando a luminescência persistente.

Figura 5.42. Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (b) preparado pelo método MASS após carregamento com diferentes irradiações.

Para avaliar as energias das armadilhas nos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{Ca}^{2+})$ foram realizadas as deconvoluções das curvas TL registradas após 3 min de irradiação em 254 nm e *delay* de 3 min (Figura 5.43). A simetria das bandas TL também indicou a cinética de segunda ordem, o que significa um rearmadilhamento eficiente dos portadores de carga [30,33].

A partir da deconvolução da curva do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foram obtidas as energias de três armadilhas em 0,57, 0,70 e 0,90 eV (Figura 5.43 a). No material co-dopado com o íon Ca^{2+} além de apresentar essas três armadilhas (0,57, 0,69 e 0,90 eV), observou-se mais outras duas armadilhas com energias em 0,78 e 1,04 eV (Figura 5.43 b). Isto evidencia que a natureza das armadilhas em 0,57, 0,70 e 0,90 eV não são especificamente da presença de íons Ca^{2+} em sítios de Lu^{3+} . Contudo, o aumento da intensidade dessas bandas relativas à essas armadilhas nas curvas do material co-dopado devem ter origem possivelmente por processos de compensação de carga pela influência da dopagem aliovalente (Figura 5.43).

Figura 5.43. Deconvolução da curva de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (b) preparado pelo método MASS.

As armadilhas presentes no material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ devem ser originadas por defeitos do tipo vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) geradas durante o tratamento térmico pelo método MASS. Esses defeitos são formados pela baixa pressão de oxigênio gerada com a evolução de CO durante a

queima incompleta do carvão ativado. No caso do fósforo co-dopado com Ca^{2+} , este íon encontra-se presente nos sítios de Lu^{3+} formando defeitos do tipo Ca'_{Lu} . Contudo, é necessário que haja a compensação de carga para a neutralidade do sistema, consequentemente, os defeitos mais prováveis de serem formados são as vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$).

5.4.3. Termoluminescência do $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$

As propriedades termoluminescentes do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) também foram investigadas variando o tempo de irradiação e tempo de *delay* (Figura 5.44). As curvas registradas após diferentes tempos de irradiação (Figura 5.44 a) apresentam o mesmo perfil com quatro bandas sobrepostas (142, 180, 215 e 275 °C). As bandas aumentam suas intensidades proporcionalmente com o aumento do tempo de irradiação. Além do mais, é notado que mesmo após 5 min de irradiação no material não foi suficiente para saturar as armadilhas com portadores de carga (Figura 5.44 a).

Figura 5.44. Curvas de termoluminescência em diferentes tempos de irradiação prévia (a) e tempos de espera (b) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS.

Ao variar o tempo de *delay* para registro das curvas de TL do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) o perfil das curvas se alteram (Figura 5.44 b). Todas as bandas diminuem de

intensidade, porém, essa diminuição é mais pronunciada naquela registrada em menor temperatura. Após 60 min de *delay*, a banda em 142 °C praticamente desaparece restando três bandas centradas em aproximadamente 180, 215 e 275 °C (Figura 5.44 b). Isto ocorre devido a menor energia térmica (kT) necessária para liberar os portadores de carga presentes nas armadilhas mais rasas do material.

A curva de TL do material sem co-dopante foi registrada afim de avaliar a influência do íon co-dopante Ca^{2+} nas propriedades termoluminescentes dos materiais ativados com o íon Tb^{3+} (Figura 5.45). Os fósforos com e sem Ca^{2+} foram excitados com irradiação em 254 nm durante 3 min com intervalo de retardo do tempo (*delay*) entre a excitação e o início do registro da curva de 3 min. Ambas as curvas apresentam perfis similares (Figura 5.45), com máximo de intensidade em ~ 145 °C. No entanto, a intensidade da curva sem o co-dopante Ca^{2+} é muito menor. Possivelmente a presença do íon Ca^{2+} só aumenta a densidade de defeitos que também se encontram presentes no fósforo sem o co-dopante. O defeito mais provável neste caso é a formação de vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). Na ausência de Ca^{2+} , essas vacâncias podem ser defeitos intrínsecos do material formados durante o tratamento térmico a alta pressão de vapor de CO e, conseqüentemente, baixa pressão de oxigênio. Ao utilizar o íon Ca^{2+} como co-dopante,

Figura 5.45. Curvas de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ preparados pelo método MASS.

o sítio mais provável a se alocar é do Lu^{3+} gerando uma carga negativa relativa (Ca'_{Lu}). Portanto, torna-se necessária a compensação de carga no material sendo mais provável através da formação de uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

As curvas de emissão termoluminescentes do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) foram também registradas após irradiação em diferentes comprimentos de onda (254 e 365 nm). Depois de 3 min de excitação em 254 ou 365 nm foi esperado 3 min para iniciar o registro das curvas TL (Figura 5.46). Ambas as curvas apresentam perfis similares, porém, ao excitar o material em 254 nm a intensidade de emissão da curva TL é muito maior. Portanto, ao irradiar o material em maior energia (254 nm) é possível popular as armadilhas com maior quantidade de portadores de carga em relação à excitação de 365 nm.

Figura 5.46. Curvas de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS após carregamento com diferentes irradiações.

As energias das armadilhas do fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) foram obtidas através da deconvolução da curva TL registrada após 3 min de irradiação em 254 nm e *delay* de 3 min (Figura 5.47). A cinética foi considerada de segunda ordem devido ao perfil simétrico das bandas, portanto, isto significa que há um rearmadilhamento eficiente dos portadores de carga [30,33]. Com base na deconvolução da curva TL (Figura 5.47), as armadilhas

apresentaram os seguintes valores em energia 0,78, 0,98, 1,05 e 1,15 eV, provenientes de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) geradas pela co-dopagem aliovalente do íon Ca^{2+} (Ca'_{Lu}).

Figura 5.47. Deconvolução da curva de termoluminescência do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparado pelo método MASS.

5.5. Mecanismos da luminescência persistente

O desenvolvimento de mecanismos da luminescência persistente consiste no estado da arte desta ciência, visto que é essencial para a compreensão das propriedades fotônicas deste fenômeno, além de possibilitar o *design* de novos materiais. A construção do mecanismo de luminescência persistente para um material, demanda as seguintes etapas: *i*) determinação da energia do *band gap* (E_g) entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) das matrizes, *ii*) determinação da posição dos níveis de energia dos íons dopantes emissores e *iii*) determinação da posição das armadilhas.

Em geral, as energias do E_g das matrizes podem ser determinadas experimentalmente por meio das técnicas de espectroscopia UV convencional ou na região do VUV (UV vácuo). Além do mais, a posição dos níveis de energia dos íons terras raras emissores (dopantes) é determinada a partir dos diagramas dos níveis de energia contendo informações sobre as transições $4f^N \rightarrow 4f^N$, as transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ e as bandas de transferência de carga LMCT.

Por outro lado, os níveis de energia das armadilhas são obtidos pela técnica de termoluminescência que oferece informações a respeito da distância dessas armadilhas em relação às bandas de valência (BV) e/ou de condução (BC) [31,36,37].

Para o desenvolvimento dos mecanismos da luminescência persistente dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados por MASS é necessário localizar a posição dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes em relação ao *band gap* (E_g) da matriz hospedeira. Dessa forma, foram levadas em conta a energia de *band gap*, a banda de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f)$, assim como, as transições intra- e interconfiguracionais dos íons TR^{3+} no material. O espectro de excitação na região do VUV do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.15 a) fornece o valor da energia do *band gap* de aproximadamente 5,6 eV, que corresponde a diferença entre o topo da banda de valência (BV) e a base da banda de condução (BC) (Figura 5.48). Neste caso, não foram utilizados os valores de *band gap* obtidos pelos fósforos Lu_2O_3 dopados com íons terras raras (Pr^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) devido a sobreposição do *band gap* com as bandas atribuídas às transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ ou de transferência de carga (LMCT).

A determinação da energia dos níveis fundamentais dos íons TR^{3+} são complicadas por falta de informações a respeito das transições LMCT $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{TR}^{\text{IV}} (4f)$ na matriz de Lu_2O_3 . Outra possibilidade para determinar a posição desses níveis de energia seria através de experimentos de fotocondutividade que indicariam a fotoionização de íons como o Ce^{3+} ou Tb^{3+} após a excitação [18]. No entanto, quando ocorre um eficiente armadilhamento de elétrons no material em alguns casos a fotocondutividade não pode ser medida e, portanto, estes experimentos não foram realizados neste trabalho. A determinação dos níveis fundamentais $4f^N$ dos íons TR^{3+} foi realizada através de estimativas baseadas na banda de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (4f)$ [14,17] e transições interconfiguracionais do íon Ce^{3+} dopado na matriz Lu_2O_3 reportadas na literatura [38].

A banda relativa à transição LMCT $O^{2-} (2p) \rightarrow Eu^{3+} (4f)$ encontra-se na região de 4,6 e 5,6 eV, como ilustrada nos espectros de excitação na região do VUV dos materiais $Lu_2O_3:Eu^{3+}(,Ca^{2+})$ (Figura 5.10 a,c). Baseado neste resultado, estima-se que a largura da banda de valência é de 1 eV e a posição do estado fundamental $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} está 4,6 eV acima do máximo da banda de valência (Figura 5.48) [39].

Dorenbos [14] observou que a diferença de energia entre os níveis fundamentais dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} , bem como, o baricentro das transições interconfiguracionais do íon Ce^{3+} são afetados pelo ambiente químico de forma semelhante. Isto ocorre, pois, os deslocamentos observados estão intimamente ligados às propriedades químicas e físicas da matriz hospedeira, bem como, ao efeito nefelauxético. Portanto, através de dados espectroscópicos do íon Ce^{3+} dopado em diversas matrizes, Dorenbos obteve a Equação 5.9:

$$\Delta U^0 - \Delta U = 12,61 - 2,834 e^{\left(\frac{\Delta E_{fd}^0 - \Delta E_{fd}}{2,2}\right)} \quad (5.9)$$

onde ΔU e ΔU^0 é a diferença de energia entre os níveis fundamentais dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} no ambiente químico de interesse e no vácuo (ΔU^0 : 18,05 eV), respectivamente. O baricentro do deslocamento entre os níveis 4f e 5d do íon Ce^{3+} é representado por ΔE_{fd} na matriz de interesse e ΔE_{fd}^0 no vácuo (ΔE_{fd}^0 : 6,35 eV). Como neste trabalho não foram realizados estudos espectroscópicos da matriz Lu_2O_3 dopada com Ce^{3+} , o baricentro do deslocamento entre os níveis 4f e 5d do íon Ce^{3+} utilizado foi de ~ 312 nm (ΔE_{fd} : $\sim 3,97$ eV) como reportado na literatura [38]. Ao aplicar a Equação 5.9, a diferença de energia entre os níveis fundamentais do Eu^{3+} e Eu^{2+} tem valor de 6,40 eV. Dessa forma, foi possível localizar o nível fundamental 7F_0 do íon Eu^{3+} em relação ao *band gap* da matriz Lu_2O_3 (Figura 5.48).

Considerando que a diferença entre os níveis fundamentais de diferentes íons TR^{3+} não é influenciada pela matriz hospedeira, como reportado por Dorenbos [39,40], o nível fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} localiza-se a 3,5 eV acima do nível fundamental 7F_0 do íon Eu^{3+} e,

consequentemente, a 1,7 eV acima do topo da banda de valência (Figura 5.48). Sabe-se pelos experimentos de espectroscopia de excitação no UV convencional (Figura 5.11 a) e na região do VUV (Figura 5.14 a) do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ que os níveis $4f^75d^1$ do íon Tb^{3+} encontram-se entre 3,8 e 5,7 eV acima do nível fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} (Figura 5.48). Portanto, é possível localizar também os níveis $4f^75d^1$ do íon Tb^{3+} que estão praticamente todo dentro da banda de condução (Figura 5.48).

Figura 5.48. Posição dos níveis $4f^N$ dos íons Eu^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} na matriz Lu_2O_3 .

A partir da determinação das posições dos níveis de energia fundamentais dos íons Eu^{3+} (7F_0) e Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$), encontra-se a posição das energias dos níveis fundamentais dos outros íons terras raras divalentes e trivalentes na matriz Lu_2O_3 (Figura 5.49) [39,40]. Deve-se lembrar que os elétrons $4f^N$ dos íons terras raras são blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, evidenciando que não existem grandes deslocamentos dos níveis de energia $4f^N$ dos íons terras raras devido ao efeito do campo cristalino [41]. Com o conhecimento das posições dos níveis fundamentais dos íons TR^{3+} , pode-

se então prever com precisão a posição dos outros níveis de energia $4f^N$ excitados dos íons TR^{3+} (Figura 5.49) [42].

Vale ressaltar que na Figura 5.49 o nível fundamental $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} (linha vermelha) encontra-se a baixo da banda de condução, o que poderia levar a ionização desse íon por transferência de elétrons durante a excitação. No entanto, nas medidas de XANES do material $Lu_2O_3:Eu^{3+}(Ca^{2+})$ não há a presença de íons Eu^{2+} o que provavelmente leva à formação de $Eu^{3+}-e^-$ durante sua excitação (Figura 4.21 b).

Figura 5.49. Posição dos níveis fundamentais $4f^N$ dos íons $TR^{2+/3+}$ e dos primeiros níveis excitados $4f$ e $5d$ dos íons TR^{3+} na matriz Lu_2O_3 .

Devido ao efeito similar do ambiente químico causado pela matriz hospedeira no primeiro nível $5d^1$ de todos os íons TR^{3+} , não há grandes variações em energia entre esses níveis [39]. Portanto, ao determinar a energia $4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} em relação ao *band gap* da matriz

(Figura 5.48), também foi possível localizar as posições dos níveis $4f^N5d^1$ dos outros íons TR^{3+} (Figura 5.49).

Todos os mecanismos de luminescência persistente para os materiais $Lu_2O_3:TR^{3+},M$ (TR,M : Pr, Hf^{IV} ; Eu, Ca^{2+} ou Tb, Ca^{2+}) foram desenvolvidos com base nos dados experimentais obtidos da: i) energia do *band gap* (Figura 5.48), ii) posição dos níveis de energia dos íons terras raras na matriz (Figura 5.49) e iii) energia das armadilhas obtidas pelas curvas de termoluminescência (Figuras 5.40, 5.43 e 5.47). Para construção dos mecanismos da luminescência persistente dos fósforos estudados neste trabalho foi utilizado como base o mecanismo desenvolvido por Aitasalo e colaboradores [36].

O principal mecanismo proposto para a luminescência persistente do sistema $Lu_2O_3:Pr^{3+},Hf^{IV}$ preparado pelo método MASS a partir de óxidos e com fluxo de H_3BO_3 descreve as seguintes etapas (Figura 5.50):

- i) Sob irradiação na região de 4,7 eV (~ 264 nm), os elétrons dos íons Pr^{3+} são promovidos do nível fundamental 3H_4 para os níveis excitados $4f^15d^1$ que se encontram praticamente todos dentro da banda de condução (BC).
- ii) Considerando que os níveis $4f^15d^1$ encontram-se praticamente todos dentro da banda de condução, alguns dos elétrons podem migrar para esta banda da matriz. Essa fotoionização pode gerar tanto a espécie Pr^{IV} como o par $Pr^{3+}-h^+$ devido a presença de ambos os íons nos espectros de XANES (Figura 4.21 a).
- iii) Agora os elétrons presentes na banda de condução são armadilhados nos defeitos, por exemplo íons háfnio nos sítios de lutécio ($Hf_{Lu}^\bullet$), e então podem migrar de um defeito para o outro com o ganho ou liberação de energia térmica devido à cinética de segunda ordem.
- iv) O processo reverso da migração dos elétrons das armadilhas para a banda de condução ocorre com o ganho de energia térmica (kT). Os elétrons podem então se recombinar com os pares $Pr^{3+}-h^+$ (ou Pr^{IV}) e, em seguida, decair radiativamente principalmente através das

transições ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^3F_2$ e ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ do íon Pr^{3+} produzindo a emissão vermelha da luminescência persistente.

Figura 5.50. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$.

Tanto a posição do nível $4f^{15}d^1$ em relação à banda de condução como o tempo de transferência (probabilidade da transição) são importantes no processo neste tipo de mecanismo da luminescência persistente. Caso a banda $4f^{15}d^1$ esteja completamente abaixo da banda de condução será necessário o auxílio de energia térmica para que ocorra a transferência de elétrons para BC, o que diminui a eficiência do processo. Por outro lado, caso a banda $4f^{15}d^1$ esteja totalmente sobreposta com a banda de condução ocorre um aumento dos processos não radiativos diminuindo a eficiência da emissão. Portanto, a posição ideal para a banda $4f^{15}d^1$ é quando uma parte dela está sobreposta com a banda de condução, assim como observado no $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (Figura 5.50).

No caso do tempo de transferência, deve-se considerar que o tempo de vida das transições intraconfiguracionais do íon Pr^{3+} (proibida por *Laporte*) é da ordem de milissegundos. Esse tempo é longo o suficiente para permitir uma transferência eletrônica da banda $4f^15d^1$ para a banda de condução [36]. Ao contrário do tempo de vida dos íons Ce^{3+} que é curto, da ordem de nanossegundos e, portanto, são poucos os materiais dopados com íons Ce^{3+} que apresentam luminescência persistente [43,44].

No caso do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ ser excitado nas transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0-2}, ^1\text{I}_6$ (489 nm ou 2,53 eV), os elétrons provenientes do íon Pr^{3+} não são capazes de atingir a banda de condução (Figura 5.50). Dessa forma, o fenômeno da luminescência persistente não é observado (Figura 5.22). Por outro lado, quando o material é excitado no *band gap* ($> 5,5$ eV ou < 225 nm) é observada uma baixa intensidade de emissão da luminescência persistente (Figuras 5.22 e 5.23). Deve-se considerar que nos espectros de excitação na região do VUV (Figura 5.5 a) não é observada as bandas $4f^15d^1$ do íon Pr^{3+} em energia acima de 5,5 eV. Portanto, o fenômeno da luminescência deve ser gerado por um outro tipo de processo (Figura A4). Este mecanismo pode ser descrito como:

- i) A irradiação maior que 5,5 eV promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução da matriz de Lu_2O_3 .
- ii) Os elétrons são armadilhado nos defeitos formados na matriz, por exemplo íons háfnio nos sítios de lutécio ($\text{Hf}_{\text{Lu}}^\bullet$), podendo migrar de um defeito para o outro com ganho ou perda de energia térmica.
- iii) Com o auxílio de energia térmica (kT), os elétrons voltam para a banda de condução, se recombina com os buracos presentes na banda de valência, gerando energia que é transferida (transferência de energia, T.E.) para os íons Pr^{3+} .
- iv) Por fim, os íons Pr^{3+} são excitados e decaem radiativamente principalmente através das transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ gerando luminescência persistente (Figura A4). Vale

ressaltar que neste tipo de mecanismo o armadilhamento de buracos não pode ser descartado, contudo, sua mobilidade é reduzida na banda de valência [45] e tem menor probabilidade de ocorrer comparado com o mecanismo por armadilhamento de elétrons.

O principal mecanismo da luminescência persistente para o fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ proposto neste trabalho (Figura 5.51) baseia-se no mecanismo de armadilhamento de elétrons e através da recombinação elétron–buraco nas bandas de valência e condução. Pode-se descrever o mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ da seguinte maneira (Figura 5.51):

- i) Quando o material é irradiado com energia maior que 5,8 eV, os elétrons da banda de valência são promovidos direto para a banda de condução da matriz de Lu_2O_3 .
- ii) Os elétrons são armadilhados nos defeitos formados por compensação de carga ou defeitos intrínsecos a matriz, por exemplo vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), podendo migrar de um defeito para o outro com ganho ou perda de energia térmica.
- iii) Com o auxílio de energia térmica (kT), os elétrons presentes nos defeitos retornam para a banda de condução, se recombinam com os buracos presente na banda de valência, gerando energia que é transferida (transferência de energia, T.E.) para os íons Eu^{3+} .
- iv) Os íons Eu^{3+} são excitados e decaem radiativamente principalmente através das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, produzindo o fenômeno da luminescência persistente com emissões laranja e vermelha.

Vale frisar que o mecanismo da luminescência persistente proposto para o fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.51) é semelhante ao do material se a presença do co-dopante Ca^{2+} , onde a única diferença do mecanismo para o $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ é a posição das armadilhas próximas à banda de condução (Figura A5).

Figura 5.51. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (T.E.: transferência de energia).

Quando os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ são irradiados nas transições $^7F_{0,1} \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} em 3,14 eV (394 nm) não é observado o fenômeno da luminescência persistente. Por outro lado, ao excitar estes fósforos apenas na banda de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$ em 4,7 eV é observado o fenômeno (Figuras 5.28 e 5.29), mas, com intensidade e duração menor do que ao excitar no *band gap*. Neste caso, o mecanismo é *via* buracos formando apenas o par $\text{Eu}^{3+}-e^-$ devido não ter sido detectada a presença de Eu^{2+} nos espectros de XANES (Figura 4.21 b). Portanto, os mecanismos dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ excitados na transição LMCT podem ser descrito como (Figuras A6 e A7):

i) Quando se utiliza a irradiação em 4,7 eV, os elétrons da banda de valência (BV) são promovidos para o nível fundamental $^8S_{7/2}$ dos íons Eu^{2+} , por meio da transferência de carga para os íons Eu^{3+} formando pares $\text{Eu}^{3+}-e^-$ e buracos na banda de valência.

- ii) Os buracos são armadilhados nos defeitos próximos a banda de valência, por exemplo íons cálcio nos sítios de lutécio (Ca'_{Lu}), podendo migrar de um defeito para o outro com ganho ou perda de energia térmica.
- iii) Os buracos retornam para a banda de valência com o auxílio de energia térmica recombinação com pares $\text{Eu}^{3+}-e^-$, consequentemente, produzindo a emissão da luminescência persistente na região do laranja e vermelho através das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 0-4) do íon Eu^{3+} .

É importante notar que este mecanismo *via* LMCT (Figuras A6 e A7) proposto para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ tem menor probabilidade de ocorrer quando comparado ao mecanismo de armadilhamento de elétrons através da recombinação elétron–buraco nas bandas de valência e condução (Figuras 5.51 e A5).

O mecanismo da luminescência persistente mais provável de ocorrer para o fósforo $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (Figura 5.52) é muito semelhante aquele do material dopado com $\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ ilustrado na Figura 5.50. Portanto, o processo apresenta as seguintes etapas:

- i) Quando o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ é irradiado em 4,0 eV (~ 310 nm), os elétrons do nível fundamental $^7\text{F}_6$ dos íons Tb^{3+} são excitados para os níveis $4f^75d^1$.
- ii) Os elétrons migram da banda $4f^75d^1$ dos íons Tb^{3+} para a banda de condução da matriz Lu_2O_3 , formando Tb^{IV} ou o par $\text{Tb}^{3+}-h^+$ como observado nos espectros de XANES e XEOL (Figuras 4.21 c e 5.16 b).
- iii) Os elétrons na banda de condução podem ser armadilhados nos defeitos, por exemplo vacâncias de oxigênio $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, e então podem migrar de um defeito para o outro com o ganho ou liberação de energia térmica devido à cinética de segunda ordem.
- iv) Os elétrons retornam para a banda de condução com o auxílio de energia térmica recombinação com os pares $\text{Tb}^{3+}-h^+$ (ou Tb^{IV}), que decaem radiativamente através das

transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ do íon Tb^{3+} gerando emissão da luminescência persistente de cor verde.

Figura 5.52. Mecanismo da luminescência persistente do material $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$.

No caso do material $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$ ser excitado nas transições $^7F_6 \rightarrow ^5G_{5,6}$ (373 nm ou 3,32 eV), os elétrons provenientes dos íons Tb^{3+} não são capazes de atingir a banda de condução (Figura 5.52). Deste modo, o fenômeno da luminescência persistente não é observado (Figura 5.33). Em contrapartida, ao excitar o material no *band gap* ou energias acima dele é observada a luminescência persistente (Figuras 5.33 e 5.34), porém, em intensidade menor do que ao excitar nas transições $4f^75d^1$ do íon Tb^{3+} . Neste caso, o mecanismo é dado por (Figura A8):

i) Quando o material é irradiado com energia maior do que 5,8 eV, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução da matriz Lu_2O_3 .

ii) Os elétrons são armadilhados nos defeitos formados na matriz, por exemplo vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), podendo migrar de um defeito para o outro com ganho ou perda de energia térmica.

iii) Com o auxílio de energia térmica (kT), os elétrons voltam para a banda de condução e se recombinam com os buracos presentes na banda de valência, gerando energia que é transferida (transferência de energia, T.E.) para os íons Tb^{3+} .

iv) Por fim, os íons Tb^{3+} são excitados e decaem radiativamente através das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ gerando luminescência persistente com emissão verde ([Figura A8](#)).

Também, não pode ser desconsiderado o mecanismo que leva em conta o armadilhamento de buracos e recombinação elétron–buraco nas bandas de valência e condução no material $Lu_2O_3:Tb^{3+},Ca^{2+}$. No entanto, a mobilidade de buracos é reduzida na banda de valência e tem menor probabilidade de ocorrer comparado com o mecanismo por armadilhamento de elétrons deste fósforo ([Figura A8](#)).

Referências

1. MOUNE, O.K.; FAUCHER, M.D.; JAYASANKAR, C.K.; LEJUS, A.M. Electronic transitions, crystal field analysis and anomalous levels splittings in the optical spectrum of Pr^{3+} in La_2O_3 and Pr_2O_3 . *Journal of Luminescence*, v. 85, n. 1–3, p. 59–70, 1999.
2. 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 and Interfaces*, v. 8, n. 30, p. 19593–19604, 2016.
3. BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescence materials*. 1.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
4. DORENBOS, P. A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 2, n. 2, p. R3001–R3011, 2013.
5. DORENBOS, P. The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. *Journal of Luminescence*, v. 91, n. 1–2, p. 91–106, 2000.
6. SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; SOUZA, E.R.; KAI, J.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L. Low temperature synthesis and optical properties of the $\text{R}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors (R^{3+} : Y, Gd and Lu) using TMA complexes as precursors. *Optical Materials*, v. 40, n. 1, p. 41–48, 2015.
7. CARVALHO, J.M.; LASTUSAARI, M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F. Valence control of Pr in ZrO_2 nanocrystals by aliovalent Gd^{3+} co-doping. *Journal of Luminescence*, v. 170, n. 2, p. 627–632, 2016.
8. AVRAM, D.; COJOCARU, B.; FLOREA, M.; TISEANU, C. Advances in luminescence of lanthanide doped Y_2O_3 : case of S_6 sites. *Optical Materials Express*, v. 6, n. 5, p. 1635–1643, 2016.
9. ZYCH, E.; WAWRZYNIAK, M.; KOSSEK, A.; TROJAN-PIEGZA, J.; KEPINSKI, L. New synthesis procedure for nanoparticulate $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and spectroscopy of the product. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, n. 1–2, p. 591–594, 2008.
10. RODNYI, P.A.; DORENBOS, P.; STRYGANYUK, G.B.; VOLOSHINOVSKII, A.S.; POTAPOV, A.S.; VAN EIJK, C.W.E. Emission of Pr^{3+} in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ under vacuum ultraviolet synchrotron excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 4, p. 719–729, 2003.
11. ZYCH, E.; TROJAN-PIEGZA, J. Low-temperature luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ceramics upon excitation with synchrotron radiation in the vicinity of band gap energy. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 8, p. 2194–2199, 2006.
12. DORENBOS, P. Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena. *Journal of Alloys Compounds*, v. 488, n. 2, p. 568–573, 2009.
13. MORSS, L. R. Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions. *Chemical Reviews*, v. 76, n. 6, p. 827–841, 1976.
14. DORENBOS, P. Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds. *Journal of Luminescence*, v. 136, n. 1, p. 122–129, 2013.
15. ZYCH, E.; KARBOWIAK, M.; DOMAGALA, K.; HUBERT, S. Analysis of Eu^{3+} emission from different sites in Lu_2O_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 341, n. 1–2, p. 381–384, 2002.
16. KARBOWIAK, M.; ZYCH, E.; HÖLSÄ, J. Crystal-field analysis of Eu^{3+} in Lu_2O_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 13, p. 2169–2181, 2003.
17. RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NUNES, L.A.O. Discovery of the persistent

- luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 20, p. 11232–11240, 2012.
18. UEDA, J.; TANABE, S.; NAKANISHI, T. Analysis of Ce^{3+} luminescence quenching in solid solutions between $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ by temperature dependence of photoconductivity measurement. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 5, p. 053102 (1–6), 2011.
 19. SHAM, T.K. *Chemical application of synchrotron radiation – part II: X-ray applications*. 1.ed. Singapura: World Scientific Publishing, 2002.
 20. TEIXEIRA, V.C. *Síntese e caracterização de cintiladores de aluminossilicatos nanoestruturados, dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}* . 2014, 188f, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
 21. HÖLSÄ, J. Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence. *The Electrochemical Society Interface*, v. 18, n. 4, p. 42–45, 2009.
 22. CHEN, R.; MCKEEVER, S.W.S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. 1.ed. Singapura: World Scientific, 1997.
 23. WANG, H.F.; XING, G.Z.; WANG, X.Y.; BAI, X.G.; ZHANG, L.; LI, S. Tailoring photoluminescence in strontium aluminate phosphors using fluxing agent and activators: rational synthesis via a facile microwave-assisted method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 27, n. 1, p. 1007–1012, 2014.
 24. WIATROWSKA, A.; ZYCH, E. Traps formation and characterization in long-term energy storing $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr,Hf}$ luminescent ceramics. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 22, p. 11449–11458, 2013.
 25. BOTTERMAN, J.; JOOS, J.J.; SMET, P.F. Trapping and detrapping in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ persistent phosphors: influence of excitation wavelength and temperature. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, v. 90, n. 8, p. 085147(1–15), 2014.
 26. CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3* . 1.ed. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.
 27. TROJAN-PIEGZA, J.; ZYCH, E. Afterglow luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ceramics synthesized at different atmospheres. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 9, p. 4215–4220, 2010.
 28. ZYCH, E.; TROJAN-PIEGZA, J. Anomalous activity of Eu^{3+} in S_6 site of Lu_2O_3 in persistent luminescence. *Journal of Luminescence*, v. 122–123, n. 1, p. 335–338, 2007.
 29. SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
 30. MCKEEVER, S.W.S. *Thermoluminescence of solids*. 1.ed. Nova Iorque: Cambridge University Press, 1985.
 31. RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. 2012, 208f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
 32. RANDALL, J.T.; WILKINS, M.H.F. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. *Proceedings of Royal Society A*, v. 184, n. 999, p. 365–389, 1945.
 33. GARLICK, G.F.J.; GIBSON, A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, v. 60, n. 6, p. 574–590, 1948.
 34. MAY, C.E.; PARTRIDGE, J.A. Thermoluminescent kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *Journal of Chemical Physics*, v. 40, n. 5, p. 1401–1409, 1964.

35. SUNTA, C.M.; AYTA, W.E.F.; CHUBACI J.F.D.; WATANABE S. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence–II. Non-first order kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 1, p. 95–102, 2005.
36. AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
37. CARVALHO, J. M. *Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido*. 2015, 220f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
38. SLACK, G.A.; DOLE, S.L.; TSOUKALA, V.; NOLAS, G.S. Optical absorption spectrum of trivalent cerium in Y_2O_3 , $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$, ThO_2 , and related compounds. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 11, n. 6, p. 961–974, 1994.
39. DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *Journal of Luminescence*, v. 108, n. 1–4, p. 301–305, 2004.
40. DORENBOS, P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies. *Physical Review B*, v. 85, n. 16, p. 165107(1–10), 2012.
41. SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Review*, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
42. HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.J. Analysis of the $4f^N$ energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl . *Journal of Luminescence*, v. 69, n. 5–6, p. 311–317, 1996.
43. VAN DEN EECKHOUT, K.; POELMAN, D.; SMET, P. Persistent luminescence in non- Eu^{2+} -doped compounds: a review. *Materials*, v. 6, n. 7, p. 2789–2818, 2013.
44. LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 8, p. 2090–2136, 2016.
45. YU, P.Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4.ed. Nova Iorque: Springer, 2010.

Capítulo 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusão

Os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) foram preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS), bem como, pelo método cerâmico. Utilizando o método de preparação MASS foi reduzido drasticamente o tempo de síntese (menos de 7% da duração da síntese pelo método cerâmico) e o consumo energético. Além disso, foi utilizado um forno de micro-ondas doméstico simples sem a necessidade de aplicação de gases para gerar atmosfera redutora. Portanto, o método MASS funciona como um sistema modelo eficiente, rápido e de baixo custo para síntese de materiais no estado-sólido que necessitam de elevada temperatura.

Os dados de IR, Raman e DRX dos materiais Lu_2O_3 confirmaram a manutenção da fase cúbica do tipo C do Lu_2O_3 . Ademais, os materiais preparados com fluxo de H_3BO_3 exibem impurezas de LuBO_3 na fase *vaterita* (a partir de 6 min de síntese) quantificadas pelo método *Rietveld*. Também, o refinamento *Rietveld* realizado para os materiais indicou que as posições atômicas e as dimensões das células unitárias da matriz Lu_2O_3 não se alteram significativamente para os materiais dopados utilizando diferentes precursores e fluxos. A utilização de fluxo de Na_2CO_3 e nitratos como precursores geram partículas de Lu_2O_3 com tamanho menor devido a evolução de gases provenientes da decomposição destes compostos. Por outro lado, quando é usado óxidos como precursores os materiais apresentam maiores tamanhos de partícula e na presença do fluxo de H_3BO_3 há uma maior agregação dessas partículas. A distribuição homogênea dos dopantes nos materiais foi confirmada pela técnica de espectroscopia de EDS.

Os dados de XANES dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}(\text{Ca}^{2+})$ e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}(\text{Ca}^{2+})$ indicaram a presença dos íons terras raras dopantes no estado trivalente (Eu^{3+} e Tb^{3+}). Por outro lado, é importante salientar que os espectros XEOL indicaram a presença da banda de Tb^{IV}. No caso dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}(\text{Hf}^{\text{IV}})$ é possível variar a relação $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{\text{IV}}$ através dos fluxos,

precursores e co-dopantes, bem como, alterar suas propriedades de luminescência persistente. Na síntese dos materiais dopados com Pr e Tb partindo de óxidos, o CO(g) gerado pelo suscepter é capaz de reduzir completamente o íon Tb^{IV} e parcialmente o íon Pr^{IV} para o estado trivalente (Pr^{3+} e Tb^{3+}).

Todos os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr, Hf^{IV} ; Eu, Ca^{2+} ou Tb, Ca^{2+}) exibiram fotoluminescência atribuída às transições $4f^{\text{N}} \rightarrow 4f^{\text{N}}$ e não apresentam consideráveis mudanças utilizando diferentes precursores, fluxos, co-dopantes ou preparados por diferentes métodos de síntese. Os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ exibem elevada emissão na região do vermelho e NIR, o que não é comum para materiais dopados com este íon ativador.

A emissão da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ é atribuída exclusivamente às transições $4f^{\text{N}} \rightarrow 4f^{\text{N}}$ dos íons terras raras dopantes. No material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ a emissão deste fenômeno é na região do vermelho e NIR, sendo possível variar essa relação de intensidade utilizando diferentes fluxos ou precursores na preparação do fósforo. A matriz dopada com Eu^{3+} ou Tb^{3+} emitem vermelho-alaranjado e verde após cessada a excitação, respectivamente. As diferenças entre os espectros sob excitação UV e da luminescência persistente podem ser explicadas pela preferencial luminescência persistente dos íons TR^{3+} nos sítios S_6 do que nos sítios C_2 .

Os dados espectroscópicos evidenciaram que os materiais a base de Lu_2O_3 dopado com Tb^{3+} apresentam maior intensidade e duração da luminescência persistente. Além disso, os materiais co-dopados com os íons Hf^{IV} e Ca^{2+} aumentam a intensidade e duração da luminescência persistente. Isto ocorre através da geração de armadilhas provenientes de defeitos gerados por esses íons e pela compensação de carga na matriz de Lu_2O_3 . Vale destacar que os materiais preparados pelo método MASS e com H_3BO_3 apresentam melhores propriedades da luminescência persistente comparados com os preparados pelo método cerâmico ou sem fluxo de H_3BO_3 .

Os mecanismos da luminescência persistente dos íons TR^{3+} dopado na matriz Lu_2O_3 foram desenvolvidos baseados na posição dos níveis de energia em relação ao *band gap*. Os principais mecanismos dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M : $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$ e Tb,Ca^{2+}) indicam que após a excitação nas transições $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ dos íons TR^{3+} dopantes, os elétrons migram para a banda de condução formando as espécies TR^{IV} ou $\text{TR}^{3+}-h^+$. Os elétrons são armadilhados nos defeitos intrínsecos a matriz e defeitos gerados pela compensação de carga após a dopagem aliovalente. A energia térmica promove os elétrons de volta para banda de condução, seguido de transferência da carga para a espécie TR^{IV} ou o par $\text{TR}^{3+}-h^+$ que decai gerando a luminescência persistente. A luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},(\text{Ca}^{2+})$ ocorre principalmente através da excitação no *band gap* da matriz. Os elétrons presentes na banda de valência são excitados para banda de condução. Em seguida, os elétrons na banda de condução são armadilhados em defeitos intrínsecos e defeitos gerados pela compensação de carga após a dopagem aliovalente. A energia térmica promove os elétrons de volta para a banda de condução que decai para banda de valência, transferindo energia para o íon Eu^{3+} que é excitado. Dessa forma, a luminescência persistente é gerada através das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} .

Por fim, os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M : $\text{Pr},\text{Hf}^{\text{IV}}$; Eu,Ca^{2+} ou Tb,Ca^{2+}) preparados com sucesso pelo método MASS apresentam diferentes cores de emissão da fotoluminescência e luminescência persistente. Portanto, estes fósforos exibem sintonização de cores de emissão para os fenômenos da fotoluminescência e luminescência persistente, podendo atuar como bons candidatos nas aplicações de bioimageamento ou sensibilizadores de células solares.

6.2. Perspectivas

- Investigar a luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (TR : Eu , Tb) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Ca}^{2+}$.
- Utilizar a técnica de EPR juntamente com informações de termodinâmica estatística para avaliar a natureza das armadilhas
- Realizar estudos DFT (*Density Functional Theory*) para simulação de defeitos presentes nos materiais e correlacionar com os dados experimentais.

Apêndice

Tabela A1. Coordenadas atômicas, ocupações e parâmetros de temperatura isotópico obtidos por refinamento *Rietveld* a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas do Lu₂O₃ (CSTARM) e da matriz Lu₂O₃ preparada com fluxo de H₃BO₃ (0; 2,5; 5,0; 10 % m/m) pelo método MASS.

Material	Fórmula (Grupo Espacial)	Átomo	Posição Wyckoff	x	y	z	Ocupação	B _{iso} / Å ²
Lu ₂ O ₃ (CSTARM)	C-Lu ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,48(6)
		Lu2	24d	-0,032(5)	0	0,25	1,000	0,42(6)
		O1	48e	0,390(3)	0,153(2)	0,381(4)	1,000	0,74(7)
Lu ₂ O ₃ 0 % m/m H ₃ BO ₃	C-Lu ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,63(9)
		Lu2	24d	-0,033(0)	0	0,25	1,000	0,57(9)
		O1	48e	0,394(1)	0,151(5)	0,383(8)	1,000	0,90(1)
Lu ₂ O ₃ 2,5 % m/m H ₃ BO ₃	C-Lu ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,70(5)
		Lu2	24d	-0,033(2)	0	0,25	1,000	0,64(6)
		O1	48e	0,391(8)	0,150(9)	0,383(9)	1,000	0,96(7)
	LuBO ₃ <i>vaterita</i> (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	Lu1	2a	0	0	0	1,000	1,07(7)
		B1	6h	0,229(0)	0,458(0)	0,25	0,333	1,07(7)
		O1	6h	0,020(0)	0,040(0)	0,25	0,333	1,07(7)
		O2	4f	0,333	0,667	0,116(0)	1,000	1,07(7)
Lu ₂ O ₃ 5,0 % m/m H ₃ BO ₃	C-Lu ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,86(6)
		Lu2	24d	-0,033(3)	0	0,25	1,000	0,74(4)
		O1	48e	0,389(9)	0,150(7)	0,381(0)	1,000	1,33(4)
	LuBO ₃ <i>vaterita</i> (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	Lu1	2a	0	0	0	1,000	0,77(7)
		B1	6h	0,229(0)	0,458(0)	0,25	0,333	0,77(7)
		O1	6h	0,020(0)	0,040(0)	0,25	0,333	0,77(7)
		O2	4f	0,333	0,667	0,116(0)	1,000	0,77(7)
Lu ₂ O ₃ 10,0 % m/m H ₃ BO ₃	C-Lu ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	1,02(1)
		Lu2	24d	-0,032(9)	0	0,25	1,000	0,96(2)
		O1	48e	0,393(6)	0,151(3)	0,385(6)	1,000	1,28(3)
	LuBO ₃ <i>vaterita</i> (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	Lu1	2a	0	0	0	1,000	0,72(9)
		B1	6h	0,229(0)	0,458(0)	0,25	0,333	0,72(9)
		O1	6h	0,020(0)	0,040(0)	0,25	0,333	0,72(9)
		O2	4f	0,333	0,667	0,116(0)	1,000	0,72(9)
	LuBO ₃ <i>calcita</i> (<i>R</i> $\bar{3}c$)	Lu1	6b	0	0	0	1,000	0,65(2)
		B1	6a	0	0	0,25	1,000	0,65(2)
		O1	18e	0,721(3)	0	0,25	1,000	0,65(2)

Tabela A2. Distâncias interatômicas e volume do poliedro obtidos por refinamento *Rietveld* a partir dos difratogramas utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas do Lu₂O₃ (CSTARM) e da matriz Lu₂O₃ preparada com fluxo de H₃BO₃ (0; 2,5; 5,0; 10 % m/m) pelo método MASS.

Fórmula (Grupo Espacial)		Lu ₂ O ₃ (CSTARM)	Lu ₂ O ₃ 0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 2,5 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 5,0 % m/m H ₃ BO ₃	Lu ₂ O ₃ 10,0 % m/m H ₃ BO ₃	
C-Lu ₂ O ₃ (<i>Ia</i> $\bar{3}$)	Distâncias Interatômicas (sítio do Lu) / Å	d _{Lu1-O1} (C ₂)	2,185	2,159	2,175	2,208	2,148
		d _{2Lu1-O1} (C ₂)	2,246	2,233	2,236	2,224	2,245
		d _{3Lu1-O1} (C ₂)	2,285	2,284	2,263	2,265	2,270
		d _{Lu2-O1} (S ₆)	2,236	2,285	2,273	2,243	2,294
		d _{Lu1} (C ₂)-Lu1(C ₂)	3,460	3,457	3,456	3,455	3,457
		d _{Lu1} (C ₂)-Lu2(S ₆)	3,443	3,440	3,438	3,438	3,440
		d _{Lu2} (S ₆)-Lu2(S ₆)	5,195	5,196	5,195	5,196	5,196
	Volume do Poliedro (sítio do Lu) / Å ³	V _{Lu-O} (C ₂)	13,49	13,31	13,25	13,33	13,24
		V _{Lu-O} (S ₆)	14,18	15,15	14,85	14,17	15,35
LuBO ₃ <i>vaterita</i> (<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>)	Distâncias Interatômicas (sítio do Lu) / Å	d _{Lu1-O1}	-	-	2,184	2,186	2,184
		d _{Lu-O2}	-	-	2,378	2,379	2,378
		d _{B-O1}	-	-	1,547	1,547	1,547
		d _{B-O2}	-	-	1,349	1,350	1,349
		d _{B-B}	-	-	1,167	1,167	1,167
	Volume do Poliedro (sítio do Lu) / Å ³	V _{Lu-O}	-	-	21,23	21,24	21,22
	LuBO ₃ <i>calcita</i> (<i>R</i> $\bar{3}c$)	Distâncias Interatômicas (sítio do Lu) / Å	d _{Lu-O}	-	-	-	-
d _{B-O}			-	-	-	-	1,369
Volume do Poliedro (sítio do Lu) / Å ³		V _{Lu-O}	-	-	-	-	14,95

Tabela A3. Coordenadas atômicas, ocupações e parâmetros de temperatura isotópico obtidos por refinamento *Rietveld* a partir dos difratogramas de raios X utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%).

Precursores	Fluxo	Fórmula (Grupo Espacial)	Átomo	Posição Wyckoff	x	y	Z	Ocupação	B _{iso} / Å ²
Óxidos	Sem fluxo	$\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,48(9)
			Lu2	24d	-0,033(1)	0	0,25	1,000	0,52(8)
			O1	48e	0,391(7)	0,150(8)	0,382(8)	1,000	1,13(4)
	5,0 % m/m Na_2CO_3	$\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,39(8)
			Lu2	24d	-0,033(1)	0	0,25	1,000	0,35(8)
			O1	48e	0,392(7)	0,150(7)	0,382(6)	1,000	0,64(8)
	5,0 % m/m H_3BO_3	$\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,53(5)
			Lu2	24d	-0,033(5)	0	0,25	1,000	0,49(6)
			O1	48e	0,390(7)	0,151(3)	0,381(9)	1,000	0,78(6)
		LuBO_3 <i>vaterita</i> ($P6_3/mmc$)	Lu1	2a	0	0	0	1,000	0,70(3)
			B1	6h	0,229(0)	0,458(0)	0,25	0,333	1,49(2)
			O1	6h	0,020(0)	0,040(0)	0,25	0,333	1,49(2)
			O2	4f	0,333	0,667	0,116(0)	1,000	1,49(2)
Nitratos	Sem fluxo	$\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	1,31(9)
			Lu2	24d	-0,033(1)	0	0,25	1,000	1,27(9)
			O1	48e	0,392(3)	0,153(5)	0,380(2)	1,000	1,56(9)
	5,0 % m/m Na_2CO_3	$\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,82(9)
			Lu2	24d	-0,033(3)	0	0,25	1,000	0,94(7)
			O1	48e	0,391(4)	0,151(5)	0,382(7)	1,000	1,31(6)
	5,0 % m/m H_3BO_3	$\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$)	Lu1	8b	0,25	0,25	0,25	1,000	0,56(6)
			Lu2	24d	-0,033(3)	0	0,25	1,000	0,52(7)
			O1	48e	0,390(1)	0,151(7)	0,379(8)	1,000	0,81(6)
		LuBO_3 <i>vaterita</i> ($P6_3/mmc$)	Lu1	2a	0	0	0	1,000	0,510(0)
			B1	6h	0,229(0)	0,458(0)	0,25	0,333	0,510(0)
			O1	6h	0,020(0)	0,040(0)	0,25	0,333	0,510(0)
			O2	4f	0,333	0,667	0,116(0)	1,000	0,510(0)

Tabela A4. Distâncias interatômicas e volume do poliedro obtidos por refinamento *Rietveld* a partir dos difratogramas de raios X utilizando radiação síncrotron das estruturas cristalinas dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3\cdot\text{Pr}^{3+}, \text{Hf}^{\text{IV}}$ (0,05 & 0,1 mol-%).

			Óxidos			Nitratos		
Fórmula (Grupo Espacial)			Sem fluxo	5,0 % m/m Na ₂ CO ₃	5,0 % m/m H ₃ BO ₃	Sem fluxo	5,0 % m/m Na ₂ CO ₃	5,0 % m/m H ₃ BO ₃
C-Lu ₂ O ₃ (Ia $\bar{3}$)	Distâncias Interatômicas (sítio do Lu) / Å	d _{Lu1-O1} (C2)	2,184	2,181	2,197	2,186	2,184	2,212
		d _{2Lu1-O1} (C2)	2,229	2,225	2,230	2,231	2,234	2,222
		d _{3Lu1-O1} (C2)	2,269	2,277	2,268	2,303	2,270	2,279
		d _{Lu2-O1} (S6)	2,266	2,272	2,252	2,241	2,260	2,232
		d _{Lu1} (C ₂)-Lu1(C ₂)	3,456	3,456	3,454	3,457	3,456	3,455
		d _{Lu1} (C ₂)-Lu2(S ₆)	3,439	3,439	3,436	3,439	3,438	3,438
		d _{Lu2} (S ₆)-Lu2(S ₆)	5,196	5,196	5,195	5,196	5,196	5,196
	Volume do Poliedro (sítio do Lu) / Å ³	V _{Lu-O} (C ₂)	13,29	13,29	13,34	13,55	13,34	13,43
		V _{Lu-O} (S ₆)	14,68	14,80	14,38	14,30	14,59	13,97
LuBO ₃ <i>vaterita</i> (P6 ₃ /mmc)	Distâncias Interatômicas (sítio do Lu) / Å	d _{Lu1-O1}	-	-	2,185	-	-	2,186
		d _{Lu-O2}	-	-	2,378	-	-	2,379
		d _{B-O1}	-	-	1,547	-	-	1,547
		d _{B-O2}	-	-	1,349	-	-	1,350
		d _{B-B}	-	-	1,167	-	-	1,167
	Volume do Poliedro (sítio do Lu) / Å ³	V _{Lu-O}	-	-	21,22	-	-	21,24

Figura A1. Espectros de absorção de raios X na região EXAFS na borda L_{III} do íon Lu^{3+} (a) e do Tb^{3+} (b) referentes a matriz Lu_2O_3 e o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ preparados com diferentes precursores e fluxos pelo método MASS.

Figura A2. Espectros de excitação e emissão a 77 K dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a,b) e $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (c,d) preparados com H_3BO_3 pelo método MASS.

Figura A3. Curva de decaimento da luminescência persistente a temperatura ambiente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (0,5 & 1,5 mol-%) preparados com H_3BO_3 pelo método MASS registrado durante 8 horas. A figura inserida mostra as imagens do fósforo após diferentes períodos de cessada a irradiação.

Figura A4. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Hf}^{\text{IV}}$ (T.E.: transferência de energia).

Figura A5. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (T.E.: transferência de energia).

Figura A6. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Figura A7. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$.

Figura A8. Mecanismo da luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{Ca}^{2+}$ (T.E.: transferência de energia).

Anexo

SÚMULA CURRICULAR

SUMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Cássio Cardoso Santos Pedroso

Local e Data de nascimento: São Paulo, SP – 10 de Junho de 1988

2. EDUCAÇÃO

Ano	Atividade	Instituição
2007 – 2011	Bacharelado em Química	Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus Diadema, Diadema-SP
2012	Doutorado em Química	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), São Paulo-SP
2014	Missão científica (2 meses)	<i>University of Turku, Department of Chemistry, Turku, Finland</i>
2015	Missão científica (2 meses)	<i>University of Turku, Department of Chemistry, Turku, Finland</i>

3. OCUPAÇÃO

Ano	Atividade	Instituição
2008 – 2008	Iniciação científica (8 meses)	Laboratório Especial de Microbiologia, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)
2010 – 2011	Iniciação científica	Laboratório de Materiais Híbridos, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)
2011 – 2011	Estágio (9 meses)	Diversey Brasil Indústria Química Ltda.
2012	Monitoria (1º Semestre)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), QFL-2142
2012	Monitoria (2º Semestre)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), QFL-0605
2013	Monitoria (1º Semestre)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), QFL-2142
2013	Monitoria (2º Semestre)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), QFL-0605
2014	Monitoria (2º Semestre)	Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Química (IQ), QFL-1103

4. PUBLICAÇÕES E PRÊMIOS

4.1 Artigos Completos em Periódicos

4.1.1. **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.

4.1.2. Rodrigues, L.C.V.; Hölsä, J.; Carvalho, J.M.; **Pedroso, C.C.S.**; Lastusaari, M.; Felinto, M.C.F.C.; Watanabe, S.; Brito, H.F. Co-Dopant Influence on the Persistent Luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. *Physica B: Condensed Matter*, v. 439, n. 1, p. 67–71, 2014.

4.1.3. **Pedroso, C.C.S.**; Junqueira, V.; Rubinger, C.P.L.; Martins, T.S.; Faez, R. Preparation, Characterization and Electrical Conduction Mechanism of Polyaniline/Ordered Mesoporous Silica Composites. *Synthetic Metals*, v. 170, n. 1, p. 11–18, 2013.

4.2. Prêmios

4.2.1. Carvalho, J.M.; **Pedroso, C.C.S.**; Barbará, M.A.S.G.; Głuchowski, P.; Rodrigues, L.C.V.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Brito, H.F. Prize Bernhard Gross at the XIII Brazilian MRS Meeting, Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

5. LINK RESEARCH ID

<http://www.researcherid.com/rid/H-2189-2014>