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

HELLIOMAR PEREIRA BARBOSA

Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstatos dopadas com íons terras raras

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

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
04/06/2013

HELLIOMAR PEREIRA BARBOSA

Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstatos dopadas com íons terras raras

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

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo
2013

Helliomar Pereira Barbosa

Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstato dopadas com íons terras raras

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

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*À minha filha Sophia Barbosa Sales,
cuja existência me traz uma alegria imensurável.*

Aos meus pais Deusimar e Lucilene.

*Ao Prof. Hermi pelas indelévels
lições de vida e de ciência.*

“Quem alcança seu objetivo, vai além dele”.

Friedrich Nietzsche

Ficha Catalográfica

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

Barbosa, Helliomar Pereira
B238s Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstato
dopadas com íons terras raras / Helliomar Pereira Barbosa. --
São Paulo, 2013.
173p.

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

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

546.4 CDD

Agradecimentos

Ao Supremo Deus Criador e Doador de toda vida.

Aos meus pais Deusimar e Lucilene por terem abdicado dos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu.

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

À minha irmã Hellen e meu primo Roni Carson.

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

Ao Jornal Alquimista do IQUSP, no qual trabalho nas edições mensais e foi minha porta de entrada nesta instituição.

Ao conspícuo e ilibado Professor Dr. Paulo Marques, pelas suas inestimáveis e contundentes palavras de sabedoria.

A todos os familiares de Formosa-Goiás, Helicimar (*in memoriam*), Nega, Delcimar, Cleomar, Cleusimar, Cleidimar, Rafael, Maria Izabel, que de longe torceram por esta realização. Especialmente ao meu tio Neurimar, que sempre quis que eu conhecesse o mundo como um diplomata, e seguindo seus conselhos poderei conhecer o mundo da ciência como um químico.

Aos meus avós Raimundo (*in memoriam*) e Izabel que sempre rezaram por mim e confiaram na minha capacidade.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Goiás – Unidade Universitária de Formosa, especialmente à jovem Profa. Dra. Juliana Bottechia pelas sábias palavras e conselhos indelévels durante toda a graduação e ao jovem Prof. Dr. Wender Silva que com

seu singular desempenho em sala de aula conseguiu influenciar os seus alunos a engajarem na pós-graduação em Química. E ao professor de Química Analítica que expôs repetidas vezes a sua certeza de que eu nunca conseguiria o Mestrado.

Às instituições de ensino em que lecionei Colégio Planalto, Maria Montessori, Visão, Sagrados Corações, entre muitas outras.

Aos meus amigos espalhados Mariana Morena, André Laner, Marília Gabriela, Thiago Lopes, Caio Vinícius, Júnior Healy, Rubens Araújo, Andrezão, Sr. Avalcir, entre muitos outros.

A todos os companheiros dedicados, profícuos membros e indelévels alunos do Instituto Cultural Caminhando e Cantando, com os quais tive o prazer de aprender muito em todos os anos em que lá estive.

A todos os funcionários da direção, coordenação, secretaria e auxiliares da Escola Estadual Maud de Sá de Miranda Monteiro, que com braço forte e mão amiga tornam o ambiente de trabalho incomparável e fraternalmente oxigenado. Com clareza e objetividade reconheceram e compreenderam as minhas obrigações durante este Mestrado.

A todos os amigos do laboratório dos elementos do bloco-f Ana, Kai, Akemi, Zé, Danilo, Cássio, Ivan, Tiago, Latif, Israel, Marco Aurélio, Luciene, Cesar, Cezar Guizzo, Marco Guedes, Roberval, Ercules, Ernesto, pelas descontrações, congressos e por tornarem a nossa convivência tão aprazível. E ao Lucas, que da Finlândia fez contribuições muito valiosas a este trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Nucleares pelas medidas de difração de raios X e à Profa. Dra. Maria Cláudia Felinto pela amizade, convivência e pelas importantes sugestões ao trabalho.

À Dra. Claudia Akemi Kodaira pelas sugestões extremamente contributivas e muito bem vindas à banca de Qualificação. E por seu eminente trabalho ter me introduzido na pesquisa de luminescência.

Ao Prof. Dr. Jorma Hölsä, pela importante contribuição no desenvolvimento dessa pesquisa e pelas valiosas sugestões na banca de Qualificação.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de XANES e EXAFS.

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

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

RESUMO

Barbosa, H.P. **Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstatos dopadas com íons terras raras**. 2013. 173 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Materiais luminescentes contendo íons terras raras (TR^{3+}) dopados nas matrizes de tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ têm se mostrado excelentes candidatos como fósforos. Portanto, neste trabalho os materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e TR^{3+} : Eu, Tb) foram preparados pelo método da coprecipitação com concentração de dopantes 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol. Este método comparado aos convencionais (cerâmico, combustão etc.), apresenta vantagens por ser um método simples de operação e rápido, baixo custo, preparado a temperatura ambiente, o processo de obtenção ambientalmente é correto e também produzem-se nanopartículas.

Na caracterização destes fósforos foram utilizadas as técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS). Os picos de difração de raios X foram indexados na estrutura tetragonal scheelita. Os fósforos dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram cristalitos com dimensões nanométricas.

Os estados de oxidação dos íons terras raras foram investigados com a espectroscopia de absorção de raios X com radiação Síncrotron (XANES), onde indicaram a presença apenas do estado trivalente para o európio nos materiais “como preparados” e calcinados. No entanto, foram detectados os estados trivalente e tetravalente do térbio dopado nas matrizes CaWO_4 e BaWO_4 , calcinados à 500 °C.

As propriedades fotoluminescentes dos compostos foram investigadas com base nas transições intraconfiguracionais $4f^6$ (Eu^{3+}) e $4f^8$ (Tb^{3+}). Os espectros de excitação apresentaram bandas largas na região do UV, atribuídas às bandas de transferência de carga LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Os espectros de excitação dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ apresentaram

as bandas de absorção largas atribuídas transferência de carga LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{6+}(5d)$ sobrepostas às transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ e também picos finos oriundos das transições $4f^8$ do íon Tb^{3+} . Ademais, os seus espectros de emissão exibiram bandas finas características das transições das $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ do íon térbio trivalente.

Os valores altos do parâmetro de intensidade experimental ($\Omega_2 \sim 18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) indicam que o sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} dopado nas matrizes de tungstatos não apresentam caráter centrossimétrico, uma vez que os altos valores de Ω_2 são mais influenciados pelas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon terra rara. Os valores de eficiência quântica de emissão η do nível 5D_0 dos fósforos $MWO_4:Eu^{3+}$ estão em torno de 30 %, sugerindo que não há variação significativa quando se altera os íons metálicos alcalinos terrosos.

As coordenadas CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*) sugerem emissões multicolores dos sistemas $MWO_4:Eu^{3+}$ X mol-% que podem ser ajustáveis, em função das intensidades de emissão das bandas largas LMCT e dos picos finos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ e da concentração de dopagem (X mol-%) do íon Eu^{3+} . Estes materiais luminescentes exibem cores de emissão vermelha, verde assim como cores intermediárias.

Palavras-chave: Fotoluminescência, Tungstato, Coprecipitação, Metal Alcalino Terroso, Terras Raras, LMCT, Radiação Síncrotron.

ABSTRACT

Barbosa, H.P. **Synthesis and study of luminescence tungstates matrices doped with rare earth ions**. 2013. 173 p. (Masters thesis) – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Luminescent materials containing rare earth ions (RE^{3+}) doped in $[\text{WO}_4]_2^-$ tungstate matrices have demonstrated excellent candidates as phosphors. Therefore, in this work the materials $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e TR^{3+} : Eu, Tb) were prepared by the coprecipitation method with doping concentration 0.1, 1.0, 5.0 and 10% mol. This method compared to conventional ones (ceramic, combustion, etc.), has advantages because it is a simple operation and fast, low cost, prepared at room temperature, the process of obtaining is environmentally correct and also make up the nanoparticles.

The characterization techniques of these phosphors were investigated by infrared absorption spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction patterns - powder method (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDS). The tungstate matrices doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} showed crystallite sizes with nanometer dimensions. The rare earth oxidation states were investigated using absorption spectroscopy X-ray synchrotron radiation (XANES), which indicated the presence of only trivalent europium state materials "as prepared" and calcined. However, it was observed the trivalent and tetravalent state of terbium doped in CaWO_4 and BaWO_4 matrices, calcined at 500°C .

The photoluminescent properties of the compounds were investigated based on $4f^6$ (Eu^{3+}) and $4f^8$ (Tb^{3+}) intraconfigurational transitions. The excitation spectra showed broad bands in the UV region, assigned to the bands of charge transfer LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. The excitation spectra of $\text{MWO}_4\text{Tb}^{3+}$ phosphors showed the broad absorption bands attributed charge transfer LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ overlapping with $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ transitions and narrow peaks arising from $4f^8$ transitions of Tb^{3+} ion. Moreover, their emission spectra exhibited narrow characteristic bands assigned to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ transitions of trivalent terbium ion.

The high values of experimental intensity parameters ($\Omega_2 \sim 18 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) indicate that the site symmetry occupied by the Eu^{3+} ion doped in the tungstates matrix not present centrosymmetric character, since high values of Ω_2 are more affected by small angular changes of the local geometry around of rare earth ion. The values of emission quantum efficiencies (η) of the $^5\text{D}_0$ level $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were at around 30%, suggesting that there is no significant variation when changing the alkaline earth metal ions.

The CIE coordinates (*Commission Internationale l'Eclairage*) data suggest multicolored emissions for the $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X mol-% systems can be tuneable, which depending on the emission intensities of the LMCT broad bands and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ narrow peaks and concentration doping (X mol-%) of the Eu^{3+} ion. These materials exhibit luminescent emissions with red, green and intermediate colors.

Keywords: Photoluminescence, Tungstate, Coprecipitation, Metal Alkaline Earth, Rare Earths, LMCT, Synchrotron Radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Diagrama dos níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons TR^{3+} dopados na matriz de LaF_3 calculados a partir dos parâmetros reportados por Carnall	27
Figura 2.1.	As quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras. .	41
Figura 2.2.	Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon TR^{3+}	42
Figura 2.3.	Diminuição dos raios iônicos dos íons TR^{3+}	44
Figura 2.4.	a) Processo da luminescência de um ativador (A) dopado em uma matriz (H) e b) Transferência de energia de um sensibilizador S para um ativador A.	49
Figura 2.5.	Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos no processo de luminescência do dos íons terras raras a) Eu^{3+} e b) Tb^{3+}	55
Figura 2.6.	Uso das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} como sonda de sítios de simetria em cristais. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3, {}^7F_5$ são proibidas sob as regras de seleção de Judd e são usualmente muito fracas, portanto, não estão incluídas. O esquema refere-se às transições permitidas por dipolo elétrico, exceto o caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético.	57
Figura 3.1.	Fluxograma da obtenção do material $MWO_4:TR^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba – TR^{3+} : Eu, Gd e Tb) pelo método de coprecipitação.	67
Figura 3.2.	Espalhamento de raios X em uma dada família de planos, onde d é a distância interplanar e θ é o ângulo de reflexão.	69
Figura 3.3.	Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X.	72

Figura 4.1.	Curvas TG/DTG dos materiais: a) $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 10 %, b) $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ 10 %, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	79
Figura 4.2.	Curvas TG/DTG dos materiais: a) $\text{SrWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 10 %, b) $\text{SrWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ 10 %, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	80
Figura 4.3.	Curvas TG/DTG dos materiais: a) $\text{BaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 10 %, b) $\text{BaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ 10 %, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2	80
Figura 4.4.	Espectros de absorção no infravermelho das amostras $\text{MWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 10 % e Tb^{3+} 10 % obtidas pelo método da coprecipitação.	82
Figura 4.5.	Ilustração dos defeitos pontuais intrínsecos na rede do NaCl. a) Defeitos Frenkel e b) defeitos Schottky.	84
Figura 4.6.	Difratogramas de raios X dos materiais luminescentes $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}) preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente.	88
Figura 4.7.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}) preparados à temperatura ambiente e calcinados, sintetizados pelo método da coprecipitação.	89
Figura 4.8.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{SrWO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}) preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente. . . .	90
Figura 4.9.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{SrWO}_4\text{:TR}^{3+}$ (TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}), preparados à temperatura ambiente e calcinados, sintetizados pelo método da coprecipitação.	91
Figura 4.10.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente.	92

Figura 4.11.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu^{3+} , Tb^{3+}), preparados à temperatura ambiente e calcinados, sintetizados pelo método da coprecipitação.	93
Figura 4.12.	Micrografias dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ a) branco b) Eu^{3+} 5,0 % c) Tb^{3+} 5,0 % preparados pelo método da coprecipitação à temperatura ambiente com aumentos de a) 1000x, b) 15000x e c) 20000x.	96
Figura 4.13.	Micrografias dos materiais $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % a) M: Ca^{2+} b) M: Sr^{2+} c) M: Ba^{2+} preparados pelo método da coprecipitação à temperatura ambiente com aumentos de a) 20000x, b) 20000x e c) 3000x.	97
Figura 4.14.	Micrografias de EDS do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, com 10 kV e exposição de 15 min, em que A: $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.	98
Figura 4.15.	Micrografias de EDS do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, com 10 kV e exposição de 15 min, em que A: $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.	99
Figura 4.16.	Espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) registrados na borda L_{III} do európio dos materiais “como preparado” (a) e calcinados a 200 °C (b). O padrão Eu_2O_3 apresenta o íon európio com estado de oxidação trivalente.	101
Figura 4.17.	Espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) registrados na borda L_{III} do térbio dos materiais “como preparado” (a) e calcinados a 200 °C (b). O padrão Tb_4O_7 apresenta o íon térbio com estados de oxidação trivalente e tetravalente.	102
Figura 4.18.	Espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) registrados na borda L_{III} do térbio preparados pelo método da coprecipitação, calcinados à temperatura de 500 °C (a) e 1000 °C (b). O padrão Tb_4O_7 apresenta o íon térbio com estados de oxidação trivalente e tetravalente.	103

Figura 5.1.	Diagrama de coordenadas para a emissão de um cromóforo orgânico (esquerda) e de um íon terra rara (direita).	114
Figura 5.2.	Espectros de excitação $\lambda_{em.}$: 500 nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc.}$: 270 nm (direita) do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 5,0 %, registrados à temperatura ambiente.	121
Figura 5.3.	Espectros de excitação $\lambda_{em.}$: 500 nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc.}$: 270 nm (direita) do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 10 %, registrados à temperatura ambiente.	121
Figura 5.4.	Espectros de excitação $\lambda_{em.}$: 500 nm (esquerda) e emissão $\lambda_{exc.}$: 270 nm (direita) do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 10 %, registrados à temperatura ambiente.	122
Figura 5.5.	Espectros de excitação do $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à 77 K.	125
Figura 5.6.	Espectro de excitação do $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1% com emissão monitorada em 614 nm, à temperatura ambiente. O espectro deconvoluído mostra as banda de transferência de carga $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ e $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	126
Figura 5.7.	Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à 77 K.	127
Figura 5.8.	Espectros de excitação do $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à 77 K.	128
Figura 5.9.	Espectros de emissão do $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à 77 K (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.	130

Figura 5.10.	Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à 77 K. (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.....	132
Figura 5.11.	Espectros de emissão do $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à 77 K (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.....	133
Figura 5.12.	Espectros de excitação do $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 543 nm, à 77 K.	138
Figura 5.13.	Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 545 nm, à 77 K.	139
Figura 5.14.	Espectros de excitação do $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 545 nm, à 77 K.	140
Figura 5.15.	Espectros de emissão do $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob excitação monitorada a 260 nm, à 77 K (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 10 %.....	142
Figura 5.16.	Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 260 nm, à 77 K. Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 10 %.....	143
Figura 5.17.	Espectros de emissão do $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 260 nm, à 77 K. Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 10 %.....	144

Figura A.1.	Espectros de excitação do $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à temperatura ambiente. .	155
Figura A.2.	Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 614 nm, à temperatura ambiente. . .	156
Figura A.3.	Espectros de excitação do $\text{BaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 614 nm, à temperatura ambiente. . .	157
Figura A.4.	Espectros de emissão do $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à temperatura ambiente.	158
Figura A.5.	Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à temperatura ambiente.	159
Figura A.6.	Espectros de emissão do $\text{BaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à temperatura ambiente.	160
Figura A.7.	Espectros de excitação do $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 543 nm, à temperatura ambiente. . .	161
Figura A.8.	Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 545 nm, à temperatura ambiente. . .	162
Figura A.9.	Espectros de excitação do $\text{BaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 545 nm, à temperatura ambiente. . .	163
Figura A.10.	Espectros de emissão do $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob excitação em 270 nm, registrados à temperatura ambiente. . . .	164
Figura A.11.	Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob excitação a 270 nm, registrados à temperatura ambiente. . . .	165
Figura A.12.	Espectros de emissão do $\text{BaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob excitação a 270 nm, registrados à temperatura ambiente. . . .	166
Figura A.13.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (5,0%), registrado à temperatura ambiente sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 617 nm.	167

Figura A.14.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5,0%), registrado à temperatura ambiente sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 617 nm.	167
Figura A.15.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5,0%), registrado à temperatura ambiente sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 617 nm.	167
Figura A.16.	Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).	168
Figura A.17.	Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).	168
Figura A.18.	Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).	169
Figura A.19.	Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol)	169
Figura A.20.	Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).	170
Figura A.21.	Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).	170
Figura A.22.	Micrografias de EDS do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, com 10 kV e exposição de 15 min, em que A: $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+}	43
Tabela 3.1.	Substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais e suas procedências.	66
Tabela 4.1.	Tamanho médio de cristalito (nm) dos materiais $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$, preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente, calculados pela fórmula de Scherrer.	94
Tabela 4.2.	Tamanho médio de cristalito (nm) dos materiais $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$ 1,0 %, preparados pelo método da coprecipitação, calcinados às temperaturas 200, 500 e 1000 °C, calculados pela fórmula de Scherrer.	95
Tabela 5.1.	Cores dos íons TR^{3+} em soluções aquosas.	110
Tabela 5.2.	Propriedades eletrônicas dos íons TR^{3+} livres.	112
Tabela 5.3.	Transições hipersensíveis observadas experimentalmente para os íons TR^{3+} nos espectros ópticos. Energias / comprimentos de onda são aproximados.	113
Tabela 5.4.	Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f das terras raras.	115
Tabela 5.5.	Características das transições luminescentes $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ para o íon Eu^{3+}	116
Tabela 5.6.	Características das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ para o íon Tb^{3+}	116
Tabela 5.7.	Parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ), taxas não radiativas (A_{nrad}), radiativas (A_{rad}) e totais (A_{total}), tempo de vida (τ), eficiência quântica de emissão (η), para os sistemas $\text{MWO}_4\text{:Eu}^{3+}$, (M^{2+} : Ca, Sr, Ba) à temperatura ambiente.	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

' : carga relativa negativa

× : carga relativa neutra

• : carga relativa positiva

CIE: Comissão Internacional de *l'Eclairage*

DRX: Difração de raios X

e⁻: elétron

EDS: Energia dispersiva de raios X

EI: Energia de Ionização

eV: elétron-Volt, $1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$

EXAFS: Estrutura fina de absorção de raios X estendida

FWHM: Largura à meia altura - *Full Width at Half Maximum*

ICDD: *International Centre for Diffraction Data*

IV: Infravermelho

IVCT: Transferência de carga de intervalência

LMCT: Transferência de carga ligante metal

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NC: Número de Coordenação

O_i'': Íon óxido intersticial com duas cargas negativas

PDF: *Powder Diffraction File*

R²: Valor de correlação

RI: Raio Iônico

τ: Tempo de vida da luminescência

UV: Ultravioleta

V_c' : Vacância catiônica com uma carga relativa negativa

V_O'' : Vacância de óxido com duas cargas relativas positivas

XANES: Estrutura de alta resolução da borda de absorção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.	25
1.1. Produção de terras raras no mundo.	29
1.2. Objetivos.	33
Referências.	34
2. TERRAS RARAS E SEUS COMPOSTOS.	38
2.1. Espectroscopia de terras raras.	39
2.1.1. Compostos de terras raras.	39
2.2. Luminescência dos íons TR^{3+} .	45
2.3. Materiais luminescentes.	48
2.4. Tungstatos de terras raras.	49
2.5. Espectroscopia do íon Eu^{3+} e Tb^{3+} .	51
Referências.	59
3. PARTE EXPERIMENTAL.	64
3.1. Preparação dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$.	66
3.2. Medidas Instrumentais.	68
3.3. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.	68
3.4. Difração de raios X – método do pó.	69
3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	71
3.6. Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES).	71
3.7. Espectroscopia de luminescência.	73
Referências.	74
4. CARACTERIZAÇÃO.	77
4.1. Análise Termogravimétrica.	78
4.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.	80
4.3. Defeitos em sólidos.	83
4.4. Difrações de raios X.	86
4.4.1. Difração de raios X dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$.	86
4.4.2. Difração de raios X dos fósforos $\text{SrWO}_4:\text{TR}^{3+}$.	89
4.4.3. Difração de raios X dos fósforos $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$.	91
4.5. Cálculo do tamanho do cristalito.	93
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	95
4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$.	95
4.6.2. Energia dispersiva de raios X (EDS).	97

4.7. Espectroscopia de Absorção de raios X.	100
4.7.1. Espectroscopia de Absorção de raios X dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$	100
Referências.	104
5. INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA.	108
5.1. Espectro Eletrônico.	109
5.2. Transições hipersensíveis	111
5.3. Estudo da Fotoluminescência na região do UV-Vis	111
5.3.1. Espectro de absorção.	112
5.3.2. Espectro de emissão.	114
5.4. Transições de Dipolo elétrico forçado: Teoria de Judd-Ofelt.	115
5.5. Transições de transferência de carga (TC) e interconfiguracionais $4f-5d$	117
5.6. Investigação da fotoluminescência dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$	119
5.6.1. Comportamento espectroscópico do sistema $\text{MWO}_4:\text{Gd}^{3+}$	119
5.6.2. Investigação da fotoluminescência dos Fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	123
5.6.2.1. Espectros de excitação dos Fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	123
5.6.2.2. Espectros de emissão dos Fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	129
5.7. Investigação da fotoluminescência dos Fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$	136
Referências.	145
6. Conclusão	150
6.1 Perspectivas.	153
Apêndice	155
Anexo	172

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse em materiais luminescentes contendo íons terras raras (TR) como centros emissores tem crescido significativamente nos últimos anos, pelo fato de serem excelentes emissores de cores puras. Atualmente, as TR são aplicadas em estudos avançados de fotônica, em dispositivos optoeletrônicos [1]-[3], marcadores biológicos fluorescentes [4]-[7], dispositivos emissores de luz branca [8]-[10], pigmentos multicolores, como por exemplo: $\text{Na}_{1,08}\text{K}_{0,5}\text{Ln}_{1,14}\text{Si}_3\text{O}_{8,5}\cdot 1,78\text{H}_2\text{O}$ (em que Ln: $\text{Gd}_{1-(a+b)}\text{Tb}_a\text{Eu}_b$ ou $\text{Ce}_{1-(a+b)}\text{Tb}_a\text{Eu}_b$) [11]-[12]. Os íons terras raras também são aplicados em: catalisadores automotivos, no craqueamento de petróleo, materiais magnéticos, materiais luminescentes em amplificadores para comunicação óptica, tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, OLEDs, marcadores luminescentes para bioensaios, triboluminescência, lasers, cintiladores, em telas de intensificação de raios X, painéis de display de plasma, tomografia computadorizada e de emissão de pósitrons etc. [13]-[22].

As terras raras (TR: Sc, Y, La–Lu) formam um grupo distinto de elementos que incluem os lantanídeos, Ln (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) caracterizados por conter a camada $4f^N$ completa, parcialmente preenchida ou vazia e apresentam propriedades químicas muito semelhantes. O termo terra rara deriva principalmente da dificuldade de separação, considerando que os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre Tm (0,5 ppm) e Lu (0,8 ppm) são mais abundantes que elementos como Ag (0,07 ppm) e Bi (0,008 ppm) [14]. Os elementos terras raras que compreendem do cério (Ce) ao gadolínio (Gd) são também conhecidos como “terras raras leves”. E os elementos que estão localizados do térbio ao lutécio são conhecidos como “terras raras pesadas” [13].

Nos íons terras raras, o estado de oxidação predominante é o estado trivalente (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} – Lu^{3+}), entretanto, também podem ser encontrados os estados divalente (Sm^{2+} , Eu^{2+} ,

Tm^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalente (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}). A configuração eletrônica dos íons TR^{3+} é representada por $[\text{Xe}]4f^N$, que representa um aumento gradual no número de elétrons N com o aumento do número atômico, variando de $4f^1$ a $4f^{14}$, do íon Ce^{3+} a Lu^{3+} , respectivamente [14].

O estado trivalente é característico para as terras raras (TR^{3+}) na forma de sesquióxidos do tipo TR_2O_3 , semelhantes aos óxidos dos elementos alcalino-terrosos, como CaO e BaO , absorvem dióxido de carbono e água formando os carbonatos e hidróxidos correspondentes [15]. Por exemplo, os hidróxidos $\text{TR}(\text{OH})_3$ apresentam estrutura hexagonal e a sua basicidade decresce com o aumento do número atômico, o que é esperado pelo aumento da carga nuclear efetiva. Dentre os haletos, os fluoretos são de particular importância por causa de sua insolubilidade. A adição de ácido fluorídrico ou de íons fluoreto às soluções contendo íons TR^{3+} precipitam os fluoretos, mesmo em HNO_3 3M, o que constitui um dos testes característicos destes elementos. Os fluoretos, especialmente das terras raras pesadas, são levemente solúveis em excesso de ácido fluorídrico devido à formação de complexos [14].

Materiais fotoluminescentes, mais conhecidos como *fósforos*, são compostos sólidos capazes de emitir radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho após absorção de alta energia, por exemplo: raios γ , X, UV, entre outros. Estes materiais consistem na integração de uma matriz hospedeira inerte e estável e um ativador opticamente excitado, comumente trata-se de metais de transição do bloco “ d ” ou lantanídeos, do bloco-f [22].

Uma das grandes vantagens da aplicação tecnológica de íons terras raras é devida à blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons $4f^N$ exercida pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ [24]. Os espectros dos compostos contendo íons terras raras no estado sólido, ou em solução, conservam o seu caráter atômico (Figura 1), portanto, estes íons podem agir como sondas espectroscópicas por apresentarem bandas de emissão e

absorção extremamente finas, diferindo dos compostos contendo metais de transição do bloco “d” que apresentam bandas mais largas quando comparadas às bandas de emissão dos íons TR^{3+} [25]-[27].

Figura 1.1. Diagrama dos níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons TR^{3+} dopados na matriz de LaF_3 calculados a partir dos parâmetros reportados por Carnall [26].

O grupo que compreende os íons Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$), é o que apresenta *gap* de energia relativamente grande entre os níveis do estado excitado e do estado fundamental. Portanto, geralmente materiais luminescentes contendo estes íons apresentam

alta intensidade de emissão oriunda do nível emissor do íon TR^{3+} . Portanto, os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 610 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm) [16].

Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} tornaram-se excelentes candidatos para aplicação em materiais luminescentes [28]. No entanto, o íon Eu^{3+} apresenta facilidades adicionais na interpretação dos dados espectrais quando comparado ao íon Tb^{3+} . O íon Eu^{3+} apresenta uma grande vantagem, uma vez que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ possui estado fundamental e emissor não degenerados e conseqüentemente é capaz de fornecer informação sobre o ambiente químico ao redor do íon metálico.

Os materiais inorgânicos contendo alguns íons TR geralmente apresentam bandas de absorção intensas na região do ultravioleta, consistente com as transições interconfiguracionais permitidas, $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$, e estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT). Estas transições podem mascarar as transições finas intraconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^N$ proibidas por paridade.

Nas últimas décadas tem aumentado o número de publicações acerca de materiais luminescentes contendo matrizes de ânions tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ dopadas com íons terras raras. Vale ressaltar que matrizes de íon vanadato $[\text{VO}_4]^{3-}$ dopadas com íon európio trivalente ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) foram utilizadas em monitores de televisor colorido, por apresentar emissão vermelha eficiente e banda extremamente fina. Contudo, com o passar do tempo, a matriz de vanadato foi substituída pela de oxissulfeto $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ devido às suas características luminescentes [28].

A necessidade de nova tecnologia com o intuito de obter compostos com menor tamanho de partícula principalmente para aplicação da indústria tecnológica, fez com que houvesse um interesse na pesquisa de novas técnicas sintéticas para melhorar o desempenho

dos fósforos. Desta forma, decidiu-se preparar tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ de metais alcalinos terrosos MWO_4 (M^{2+} : Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) dopados com íons terras raras pelo método de coprecipitação, com o objetivo de estudar suas propriedades fotoluminescentes. Este método oferece muitas vantagens tais como: baixo custo, tempo curto de síntese, método simples de operação, e não agride o meio ambiente com produção de gases ou resíduos tóxicos. Além de curto período no decorrer de todo o processo, os fósforos apresentam pequeno tamanho de partícula.

1.1. Produção de terras raras no mundo

A porcentagem média de ocorrência das TR na crosta terrestre é em torno de 0,01 % e mais de 250 tipos de minerais que os contém já foram catalogados. A grande maioria deles em baixas concentrações de terras raras [28]-[31]. Dentre esses minerais, os mais explorados comercialmente são apenas três: monazita (fosfato), bastnasita (fluorocarbonato) e xenotima (fosfato). Sendo que os dois primeiros minerais são responsáveis por 90 % da produção e contém principalmente terras raras leves (La e Ce), o terceiro contém Y e terras raras mais pesadas.

O fato de eles serem elementos de transição interna, que formam comumente íons trivalentes (TR^{3+}), com a camada de elétrons mais externa e com uma pequena diferença de raio iônico faz com que eles sempre estejam misturados levando a dificuldade de separação. No Brasil, essa exploração começou em 1885 com a extração da monazita às margens do rio Prado, no nordeste da Bahia. Até 1896, eles eram usados livremente em lastros de navios. Após algumas décadas, a tonelada da monazita valia menos que US\$ 10. O destino era a Europa, a qual era exportada principalmente para Áustria e Alemanha, em que nitratos de tório e cério foram usados para produzir mantas incandescentes de gás.

Na década de 1950, a companhia privada ORQUIMA (São Paulo-SP) dominou o processo de separação de terras raras e obteve óxidos de extrema pureza (99,9 – 99,99 %), tendo até exportado Eu_2O_3 para a produção de barras metálicas para controle de absorção de reatores do primeiro submarino nuclear, o *Nautilus*, pertencente à Marinha dos Estados Unidos da América.

Em 1962, a ORQUIMA, junto com a empresa *Pawel Krumholz*, produziu dez gramas de Lu_2O_3 (> 99,9 %), a maior quantidade desse composto – apresentando esta pureza – já produzida no mundo [28]. A companhia, que veio para processar duas mil toneladas de monazita por ano nos estados do Espírito Santo e do Rio de Janeiro foi nacionalizada em meados da década de 1960. Contudo, estava restrita a somente extrair o minério da monazita e produzir TR com baixa pureza e CeO_2 concentrado, sendo que em 2002 a produção foi praticamente cessada pela Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Todo investimento em tecnologia e recursos humanos foi perdido e quando as TR começaram a ter grande agregação de valor por volta das décadas de 70 e 80, especialmente em fósforos e magnetos, o Brasil não tinha mais competitividade no mercado.

A China, detentora das maiores reservas do mundo (mais que 60 % de um total de 150 milhões de toneladas), tem investido em todos os estágios dos processos, da extração à produção de compostos de alta pureza (> 99,99 %).

A areia monazítica (monazita, zircônia, ilmenita e rutilo) pode ter seus constituintes separados por alguns processos, dentre eles: gravitacionais e eletromagnéticos, empregados no Brasil desde o início do século XX. A maior parte das reservas naturais da China é uma mistura intrínseca de monazita e bastnaesita junto com outros minerais (Fe e Nb). Desde a década de 1950, a China vem investindo em processos de extração que envolve agentes químicos (tais como os derivados do ácido hidroxâmico) em sistemas de flotação intercalados com procedimentos eletromagnéticos.

Em 1990, a produção mundial foi de aproximadamente 25 mil toneladas, e a China respondeu com menos da metade disso. Contudo, o baixo custo da TR produzida pela China no início da década de 1990 e o intenso controle ambiental fez produtores de países como Estados Unidos, Austrália e Canadá fecharem todas as suas atividades entre o fim do século XX e início do século XXI.

O baixo custo das TR e o desinteresse ambiental fez com que a China dominasse o mercado mundial, e responde atualmente por 97 % dos compostos de TR (principalmente óxidos e metais). Mas a crescente demanda naquele país, ocasionada pelo aumento das tecnologias que proporcionaram a manufatura de produtos como: turbinas de aviões, fósforos, baterias etc., tem feito a China aumentar consideravelmente os preços das TR mais que dez vezes nos últimos três anos.

Japão e Estados Unidos são os principais importadores de TR juntamente com outros países incluindo o Brasil, iniciaram alguns acordos comerciais mais favoráveis, e começaram uma gestão interna para retomar sua produção de TR. Em 2010, o consumo mundial de terras raras foi de aproximadamente 125 mil toneladas e está crescendo em torno de 5 a 10 % ao ano.

Professor Serra destacou que no Brasil os cientistas participantes do 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras – ocorrido em Aracaju em 2010 – submeteram uma carta ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação alertando sobre a necessidade do prosseguimento da produção de terras raras [28]. Então, foi criado o Grupo de Trabalho em Estratégias Minerais, vinculado ao Ministério de Minas e Energia (MME) e ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI).

Grande parte do uso de TR no Brasil está concentrado na formulação de Ce e La baseados em catalisadores. A FCCSA, uma fábrica de catalisadores localizada no Rio de

Janeiro, que importa 900 toneladas de La_2O_3 da China vem demonstrando preocupação sobre o aumento da dificuldade do fornecimento.

As terras raras são também aplicadas em tecnologias supermagnéticas, como: Nd, Tb e Dy. Na aplicação de luminóforos e displays: Eu, Tb e Y. Ademais, as terras raras são utilizadas como matéria prima em turbinas de aviões, veículos híbridos (a *Toyota Prius* usa em torno de 10 kg de TR em veículos recém-lançados), fibras óticas etc.

O total das reservas brasileiras abrange cerca de 50 mil toneladas, mas esta é uma expectativa baixa até que se teve conhecimento das reservas que estão localizadas na cidade de Catalão-Goiás. Se novas técnicas de prospecção de terras raras forem ali aplicadas, as estimativas das reservas brasileiras saltarão para aproximadamente cinco milhões de toneladas. Portanto, é plausível a concepção de que o Brasil será autossuficiente na produção de TR.

Em setembro de 2012 o jornal O Estado de São Paulo publicou uma matéria intitulada “*Brasil entra na corrida por terras raras, o ouro do século 21*”. Nesta matéria há o relato acerca da importância do Brasil na supremacia de prospecção de terras raras para o próprio País e para o mundo [32].

1.2. Objetivos

As matrizes de tungstatos apresentam altas intensidades luminescentes quando dopadas com íons európio e térbio trivalentes. Portanto, o objetivo geral foi preparar os tungstatos MWO_4 (M^{2+} : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} , pelo método da coprecipitação a fim de estudar as suas propriedades fotoluminescentes. Este método oferece muitas vantagens se comparado aos métodos convencionais, tais como: método simples de operação, baixo custo, tempo curto de síntese e ambientalmente correto. Além de curto período no decorrer de todo o processo, apresentam pequeno tamanho de partícula.

Desta forma, os objetivos específicos envolvem:

- Caracterizar os fósforos $MWO_4:TR^{3+}$ por meio das técnicas: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, análises térmicas (TGA/DTG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção de raios X (espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES),
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas de tungstatos para obter informações sobre tempos de vida (τ), coeficiente de emissão espontânea (A_{ij}), parâmetros de intensidade (Ω_λ e R_{ij}), eficiência quântica de emissão (η), e a cor da emissão dos materiais luminescentes, a partir das coordenadas de cor (x, y, z) com base nos dados fornecidos pela “*Comission Internationale l’Eclairage*” (CIE).

Referências

- [1] KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews.*, v. 102, n. 6, p. 2357-2368, 2002.
- [2] OYAMADA, T.; KAWAMURA, Y.; KOYAMA, T., SASABE, H.; ADACHI, C. Formation of europium chelate complexes by vacuum co-deposition and their application in organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, v. 16, n. 13, p. 1082-1086, 2004.
- [3] EVANS, R.C.; DOUGLAS, P.; WINSOM C.J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Chemical Reviews*, v. 250, n. 15/16, p. 2093-2126, 2006.
- [4] BRYSON, J.M.; FICHTER, K.M.; CHU, W.-J.; LEE, J.-H.; LI, J.; MADSEN L.A.; MCLENDON P.M.; REINEKE; T.M. Polymer beacons for luminescence and magnetic resonance imaging of DNA delivery. *Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America*, v. 106, n. 40, p. 16913-16918, 2009.
- [5] HÄRMÄ, H.; SARRAIL, G.; KIRJAVAINEN, J.; MARTIKKALA, E.; HEMMILÄ, I.; HÄANNINEN, P. Comparison of homogeneous single-label fluorometric binding assays: fluorescence polarization and dual-parametric quenching resonance energy transfer technique. *Analytical Chemistry*, v. 82, n.3, p. 892-897, 2010.
- [6] JIANG, H.; WANG, G.; ZHANG, W.; LIU, X.; YE, Z.; JIN, D.; YUAN, J.; LIU, Z. Preparation and time-resolved luminescence bioassay application of multicolor luminescent lanthanide nanoparticles. *Journal of Fluorescence*, v. 20, n. 1, p. 321-328, 2010.
- [7] BÜNZLI, J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 5, p. 2729-2755, 2010.

- [8] HÖPPE, H.A. Recent developments in the field of inorganic phosphors. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 20, p. 3572-3582, 2009.
- [9] HE, G.; GUO, D.; HE, C.; ZHANG, X.; ZHAO, X.; DUAN, C. A color-tunable europium complex emitting three primary colors and white light. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 33, p. 6132-6135, 2009.
- [10] KAMTEKAR, K.T.; MONKMAN, A.P.; BRYCE, M.R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs). *Advanced Materials*, v. 22, n. 5, p. 572-582, 2010.
- [11] EVANS, R.C.; CARLOS, L.D.; DOUGLAS, P.; ROCHA, J. Tuning the emission colour in mixed lanthanide microporous silicates: energy transfer, composition and chromaticity. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 10, p. 1100-1107, 2008.
- [12] GUPTA, B.K.; HARANATH D.; SAINI, S.; SINGH, V.N.; SHANKER, V. Synthesis and characterization of ultra-fine $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for luminescent security ink applications. *Nanotechnology*, v. 21, n. 5, p. 055607, 2010.
- [13] ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994, 212 p.
- [14] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and Earth sciences – theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989, 448 p.
- [15] SASTRI, V.S.; BÜNZLI, J.-C.G.; RAO, V.R.; RAYUDU, V.R.; PERUMAREDDI, J.R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Amsterdam: North-Holland, 2003, 1006 p.
- [16] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Heidelberg: Springer, 1994, 232 p.
- [17] HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H., eds. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. Heidelberg: Springer, 2011, 385 p.

- [18] CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. *Advanced Materials*, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.
- [19] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., ed. *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons, 2009, cap. 5, 131-184.
- [20] HÄRMÄ, H.; SOUKKA, T.; LÖVGREN, T. Europium nanoparticles and time-resolved fluorescence for ultrasensitive detection of prostate-specific antigen, *Clinical Chemistry*, v. 43, n. 3, p. 561-568, 2001.
- [21] KODAIRA, C.A.; LOURENÇO, A.V.S.; FELINTO, M.C.F.C.; SANCHEZ, E.M.R.; RIOS, F.J.O.; NUNES, L.A.O.; GIDLUND, M.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Biolabeling with nanoparticles based on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ and luminescence detection in the near-infrared. *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 4, p. 727-731, 2011.
- [22] QUIRINO, W.G.; LEGNANI, C.; DOS SANTOS, R.M.B.; TEIXEIRA, K.C.; CREMONA, M.; GUEDES, M.A.; BRITO, H.F. Electroluminescent devices based on rare-earth, tetrakis β -diketonate complexes. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 3, p. 1096-1100, 2008.
- [23] BLASSE, G. The Eu^{3+} luminescence as a measure for chemical bond differences in solids. *Chemical Physics Letters*, v. 20, n. 6, p. 573-574, 1973.
- [24] WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Nova Iorque: Wiley Interscience, 1965, 236 p.
- [25] DIEKE, G.H.; *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Nova Iorque: Wiley Interscience, 1968, 401 p.

- [26] CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.
- [27] 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.
- [28] SERRA, O.A. Rare earths - Brazil x China. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 5, p. 811-812, 2011.
- [29] HÖLSÄ J.; PORCHER P., Free Ion and Crystal-Field Parameters for REOCl:Eu³⁺. *Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 5, p. 2108-2118, 1981.
- [30] SAITO, A.; SHIBUWAWA, J., Determination of the stability constants of Eu/III/ and Th/IV/ with a heteropolytungstate ion P₂W₁₈O₆₂⁶⁻. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, v. 126, n. 3, p. 189-197, 1988.
- [31] GRABMAIER, B.C. Luminescent materials for medical application. *Journal of Luminescence*, v. 60/61, p. 967-970, 1994.
- [32] VENÂNCIO, N. O *Estado de S. Paulo*, 20 de setembro de 2012. Caderno Especial O Brasil Inovador, p. H12.

Capítulo 2

Terras raras e seus compostos

2.1. ESPECTROSCOPIA DE TERRAS RARAS

2.1.1. Compostos de terras raras

Os elementos terras raras apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^N5d^16s^2$. Alguns elementos TR apresentam configuração com ocupação de orbitais 5d, como por exemplo $4f^75d^16s^2$ (Gd) [1], pois as subcamadas preenchidas e semipreenchidas apresentam energias mais baixas. Sabe-se que o íon TR^{3+} é o mais estável, entretanto alguns íons TR podem também apresentar os estados divalente e tetravalente estáveis, principalmente quando sua subcamada 4f encontra-se vazia, semipreenchida e totalmente preenchida [1].

Os íons TR^{3+} são considerados “*ácidos duros*”, de acordo com a definição de Pearson [2] e pertencentes à *classe a* na denominação de Ahrlund, Chatt e Davies [3]. Ácidos *classe a* preferem se ligar a outros sítios “*duros*” ou a bases não polarizáveis. De acordo com estas definições, os íons terras raras têm preferência de ligação a “*bases duras*” em uma molécula orgânica ou em sistema inorgânico. As interações das moléculas orgânicas com íons terras raras trivalentes são preferencialmente feitas através de átomos de oxigênio negativamente carregados (ex.: dicetonatos e carbonatos) e de coordenantes neutros (sulfóxidos, água etc.) que possuam grande momento dipolar (“*bases duras*”). Como uma consequência da dureza dos íons TR^{3+} , existe uma forte competição entre os ligantes com os íons hidróxidos e as moléculas de água, de tal modo que em solução aquosa as principais moléculas coordenadas aos íons TR^{3+} são geralmente ligantes tais como: carboxilatos, sulfonatos, tungstatos, fosfatos, fosfinatos etc. É importante ressaltar que nos compostos de terras raras trivalentes os átomos coordenantes apresentam a seguinte ordem de preferência de ligação: $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{S}$. Por exemplo: nos tungstatos de terras raras $[\text{TR}_2(\text{WO}_4)_3]$, os íons TR^{3+} se ligam aos grupos tungstatos pelos oxigênios negativamente carregados.

Essa competição com a água dificulta a coordenação de ligantes monodentados contendo oxigênio neutro tais como álcoois, ésteres e cetonas. Na síntese desses compostos deve-se utilizar um solvente com fraca habilidade coordenante.

A química de coordenação dos íons TR^{3+} tem sido agrupada de acordo com o tipo de átomo coordenante nos ligantes. Os três principais grupos nos quais esses compostos são classificados relacionam aqueles contendo oxigênio, nitrogênio e ambos oxigênio e nitrogênio como átomos ligantes.

É importante considerar que a sobreposição dos orbitais 4f dos íons TR^{3+} com os orbitais dos ligantes é pequena, devido à proteção da interação do campo ligante pelas subcamadas 5s5p preenchidas. Ademais, os íons TR^{3+} apresentam valores de raios iônicos grandes, que estão entre os maiores valores para íons trivalentes metálicos que conduz a uma fraca habilidade polarizante [1],[4].

A energia de ionização pode ser usada para estudar as variações das energias dos orbitais em função do aumento do número atômico dos elementos terras raras (Figura 2.1). As duas primeiras energias de ionização da série lantanídica apresentam pouca variação ao longo de toda a série. Em contrapartida, há uma forte variação nas energias dos processos $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ e $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$, como ilustrado na Figura 2.1. O estudo das energias de ionização desses íons pode explicar a estabilidade dos íons $\text{TR}^{2+/3+/IV}$ (Figura 2.1) [5]. Observa-se que as duas primeiras energias de ionização (EI) apresentam pouca variação na série dos lantanídeos. Por outro lado a terceira e a quarta energias de ionização dos íons terras raras mostram um perfil não linear dentro da série.

O processo de ionização do $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{4+}$ apresenta energia relativamente alta, considerando que há a quebra da estabilidade gerada pela configuração do gás nobre Xe, enquanto que a baixa energia do processo $\text{Ce}^{3+}(4f^1) \rightarrow \text{Ce}^{4+}(4f^0)$ é explicada por gerar a

subcamada 4f vazia. Além disto, é observada maior energia de ionização para $\text{Gd}^{3+}(4f^7) \rightarrow \text{Gd}^{4+}(4f^6)$ devido à estabilidade gerada pela configuração semipreenchida $4f^7$.

Figura 2.1. As quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras [5].

Por analogia, a menor energia do processo $\text{Eu}^{2+}(4f^7) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ confere certa estabilidade ao íon $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$, mesmo em solução aquosa. A estabilidade da configuração totalmente preenchida $4f^{14}$ é comprovada pelo aumento da energia de ionização $\text{Lu}^{3+}(4f^{14}) \rightarrow \text{Lu}^{4+}(4f^{13})$ em comparação com as demais ionizações da série lantanídica [6].

A primeira energia de ionização dos elementos TR é de cerca de $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, o que os torna tão reativos em água quanto os metais alcalinos. Como a quarta energia de ionização dos elementos TR ($\sim 4000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) é cerca de duas vezes maior que a terceira, todos eles podem ser encontrados na sua forma trivalente TR^{3+} (mais estável) – com exceção do Ce, o qual é preparado como CeO_2 por ser muito difícil de se obter como Ce_2O_3 . Ademais, os orbitais $5s^2$ e $5p^6$ são os mais externos destes íons, pois apresentam distribuição radial mais extensa que a dos orbitais $4f^N$ (Figura 2.2). Desta forma, os elétrons $4f^N$ se encontram protegidos do ambiente químico devido ao eficiente efeito de blindagem exercido pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$.

Figura 2.2. Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em um íon TR^{3+} [6].

Os elétrons de uma mesma subcamada se encontram equidistantes do núcleo e exercem um fraco efeito de blindagem uns sobre os outros. Como ao longo da série lantanídica os orbitais 4f vão sendo preenchidos, a carga nuclear efetiva tende a aumentar numa razão maior que a repulsão intereletrônica [5]-[6]. A consequência disto é a tendência da diminuição do raio iônico, dentro da série, de acordo com o aumento do número atômico, conforme Tabela 2.1. Este efeito é conhecido como *contração lantanídica* e é responsável pela diminuição de aproximadamente 20 % do raio iônico do La^{3+} ao Lu^{3+} (Figura 2.3).

Por serem internos, a sobreposição dos orbitais $4f^N$ dos íons TR^{3+} com os orbitais dos ligantes não é eficaz. Por isso, nos complexos o número de átomos na primeira esfera de coordenação de metais de transição (normalmente entre quatro e seis) é limitado principalmente pelo número de orbitais disponíveis do íon metálico. Em contrapartida, os íons TR^{3+} podem apresentar até doze átomos dos ligantes na sua primeira esfera de coordenação, devido principalmente ao tamanho do seu raio iônico e seus orbitais externos [4]. Isto confere um forte caráter iônico a sistemas contendo íons TR^{3+} devido à formação de ligações não direcionais [7].

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+} .

Elemento TR	Configuração fundamental	Configuração do íon TR ³⁺	Raio iônico (Å)
La	5d ¹ 6s ² (² D _{3/2})	4f ⁰ (¹ S ₀)	1,160
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ² (¹ G ₄)	4f ¹ (² F _{5/2})	1,143
Pr	4f ³ 6s ² (⁴ I _{9/2})	4f ² (³ H ₄)	1,126
Nd	4f ⁴ 6s ² (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})	1,109
Pm	4f ⁵ 6s ² (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)	1,093
Sm	4f ⁶ 6s ² (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	1,079
Eu	4f ⁷ 6s ² (⁸ S _{7/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)	1,066
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ² (⁹ D ₂)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	1,053
Tb	4f ⁹ 6s ² (⁶ H _{15/2})	4f ⁸ (⁷ F ₆)	1,040
Dy	4f ¹⁰ 6s ² (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	1,027
Ho	4f ¹¹ 6s ² (⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	1,015
Er	4f ¹² 6s ² (³ H ₆)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	1,004
Tm	4f ¹³ 6s ² (² F _{7/2})	4f ¹² (³ H ₆)	0,994
Yb	4f ¹⁴ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹³ (² F _{7/2})	0,985
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² (² D _{3/2})	4f ¹⁴ (¹ S ₀)	0,977

A blindagem das subcamadas 5s² e 5p⁶ sobre os orbitais 4f^N têm um efeito direto sobre a estrutura dos níveis de energia dos íons terras raras. Nos lantanídeos, as repulsões intereletrônicas (10⁴ cm⁻¹) são maiores do que o acoplamento spin-órbita (10³ cm⁻¹) que, por sua vez, é maior do que o efeito do campo cristalino (10² cm⁻¹) esta ordem significa que o campo cristalino nos íons lantanídeos está atuando no sentido de remover alguma degenerescência contida nos valores individuais do número quântico J em M_J. Portanto, este desdobramento adicional é geralmente da ordem de algumas centenas de cm⁻¹ que é consideravelmente menor

que a diferença de energia entre os níveis com diferentes valores de J associado ao acoplamento spin-órbita [8].

Figura 2.3. Diminuição dos raios iônicos dos íons TR^{3+} [1].

O pequeno efeito do campo ligante, causado pela fraca perturbação do ambiente químico sobre os elétrons 4f dos íons TR^{3+} implica em bandas de absorção e de emissão estreitas [9]-[11], características de seus níveis de energia, visto que as transições intraconfiguracionais $4f^N-4f^N$ se comportam como raias ou linhas observadas em espectros atômicos. Este efeito é evidenciado pelas transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f-4f, que são estreitas e praticamente não se deslocam em função do ambiente químico.

A partir dos dados espectrais de compostos contendo íons TR^{3+} é possível quantificar as energias dos níveis do estado fundamental e dos estados excitados destes íons (Figura 1.1). Desta forma, podem se projetar complexos e materiais que apresentam altas intensidades de luminescência, levando em consideração as diferenças entre as energias dos níveis excitados dos íons TR^{3+} e dos estados excitados dos ligantes [12].

2.2. Luminescência dos íons TR^{3+}

Em função de suas propriedades luminescentes, os íons TR^{3+} podem ser divididos em quatro grupos [13][14]:

- 1) **Sc³⁺** ($3d^0$), **Y³⁺** ($4d^0$), **La³⁺** ($4f^0$) e **Lu³⁺** ($4f^{14}$): não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos; são íons que apresentam configuração com subcamada 4f vazia ou cheia.
- 2) **Gd³⁺** ($4f^7$): por apresentar a subcamada $4f^7$ semipreenchida e por isso mais estável, seu primeiro nível excitado, $^6P_{7/2}$, apresenta energia cerca de 32000 cm^{-1} ($\sim 312\text{ nm}$) acima de seu nível fundamental, $^8S_{7/2}$. Esta característica torna este íon um “padrão” para estudar as propriedades luminescentes de sistemas semelhantes com o intuito de obter informações espectroscópicas de estados de transferência de carga, estados tripletos etc.
- 3) **Sm³⁺** ($4f^5$), **Eu³⁺** ($4f^6$), **Tb³⁺** ($4f^8$) e **Dy³⁺** ($4f^9$): a diferença de energia considerável entre os níveis eletrônicos excitados e fundamentais destes íons corresponde à energia da radiação visível, podendo assim apresentar alta intensidade de luminescência na região do visível.
- 4) **Ce³⁺** ($4f^1$), **Pr³⁺** ($4f^2$), **Nd³⁺** ($4f^3$), **Ho³⁺** ($4f^{10}$), **Er³⁺** ($4f^{11}$), **Tm³⁺** ($4f^{12}$) e **Yb³⁺** ($4f^{13}$): seus compostos comumente apresentam baixa intensidade de luminescência, pois as pequenas diferenças de energia entre seus níveis eletrônicos favorecem processos de decaimentos não-radiativos através de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes [15].

As transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons TR^{3+} são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico (regra de Laporte), pois apresentam $\Delta\ell = 0$. Apesar disso, se a simetria ao redor do íon TR^{3+} não apresenta centro de inversão, estas transições são observadas graças a relaxações da regra de seleção de paridade devido a outros mecanismos, como misturas com paridades opostas, acoplamento vibrônico etc. [16]. Por outro lado, se o íon TR^{3+} está inserido

em um sítio que apresenta centro de inversão, a regra de Laporte não é relaxada, e as transições $4f^N-4f^N$ permanecem estritamente proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico.

Dentre os íons TR^{3+} que apresentam maiores intensidades de luminescência na região do visível estão os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Devido ao fato de o principal nível emissor do íon Eu^{3+} (nível 5D_0) ser não-degenerado, as interpretações dos desdobramentos de suas bandas de emissão em função do ambiente químico são mais encontradas na literatura do que para os fósforos com térbio [17],[18].

Uma transição eletrônica consiste na passagem de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital não ocupado por absorção de um fóton. Portanto, diz-se que a molécula está em um estado excitado [11],[18]-[19].

Em alguns íons TR^{3+} , a diferença de energia entre o nível emissor e alguns níveis do termo fundamental corresponde à frequência da radiação visível. Dentre estas, algumas transições são extensivamente exploradas, a saber: a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} e a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} , que frequentemente são as mais intensas observadas para estes íons, fazendo com que seus compostos apresentem emissões na região eletromagnética vermelha (Eu^{3+}) e verde (Tb^{3+}).

O íon Gd^{3+} é especial no estudo de materiais por não apresentar emissões de energia menores que 32000 cm^{-1} . É utilizado como “branco” no estudo das propriedades luminescentes de complexos com outros íons TR^{3+} . Complexos com o íon Gd^{3+} dificilmente apresentam transferência de energia ligante-íon Gd^{3+} , pois as energias dos estados excitados dos ligantes orgânicos normalmente se encontram abaixo do seu nível emissor de menor energia $^6P_{7/2}$. Desta forma, os complexos de Gd^{3+} são utilizados para estudar as propriedades luminescentes dos ligantes através de suas bandas de excitação e emissão. A proximidade entre os raios iônicos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em relação ao íon Gd^{3+} o torna um bom mimetizador desses íons. Portanto, matrizes inorgânicas contendo o íon gadolínio trivalente são utilizadas para obter informações

sobre as transições de transferência de carga ligante-metal oriundas de bandas absorção e de emissão [11].

As principais interações que governam as estruturas dos níveis de energia dos íons TR^{3+} são intrínsecas ao íon livre (H_{IL}) e à perturbação do campo ligante (H_{CL}), que apresenta pequena amplitude. O hamiltoniano total de um íon TR^{3+} é dado por:

$$H_{tot} = H_{IL} + H_{CL} \quad (2)$$

Onde $H_{IL} = H_{Conf} + H_{re} + H_{SO}$ e H_{Conf} corresponde à energia da configuração, H_{re} à energia relativa à repulsão intereletrônica e H_{SO} provém da interação spin-órbita. A interação dos elétrons 4f com o ambiente químico, apesar de fraca, é responsável pelo desdobramento dos subníveis $^{2S+1}L_J(M_J)$ em função da simetria ao redor do íon [16]. O termo H_{CL} é descrito na forma de operadores tensoriais de Racah [20]-[23].

A influência do mecanismo de dipolo elétrico forçado sobre a luminescência dos íons TR^{3+} foi descrito simultaneamente por Judd [24] e Ofelt [25] em 1962. Dois anos mais tarde Jørgensen e Judd estudaram o efeito do mecanismo de acoplamento dinâmico [26] sobre a intensidade das transições hipersensíveis. Perturbações de natureza elétrica e magnética provocadas pelo ambiente químico sobre o íon terra rara, tal como o mecanismo de acoplamento dinâmico, favorecem a relaxação das regras de seleção, intensificando as emissões das transições $4f^N-4f^N$. Em 1942, Weissman [27] observou que o íon Eu^{3+} , em alguns ligantes, apresenta emissão bem mais intensa quando o sistema é excitado na transição do ligante.

Nestes sistemas a energia absorvida pelo ligante é transferida ao íon Eu^{3+} , e a emissão apresentada é característica das transições 4f-4f do íon terra rara. A intensificação da emissão do íon Eu^{3+} se deve principalmente aos os níveis emissores 5D_J do íon Eu^{3+} que são mais

populados por transferência de energia do que por irradiação direta, pois o ligante é mais eficientemente excitado do que o íon TR^{3+} [13],[15].

2.3. Materiais luminescentes

Com a descoberta do fósforo emissor vermelho $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ no início da século XX e o advento do laser em 1964, o número de aplicações de lantanídeos em fotônica tem sido crescente em, por exemplo: laser, agricultura, diagnósticos médicos, fósforos para lâmpadas e telas, lasers, telecomunicações ópticas, dispositivos de visão noturna, sistemas de segurança, tintas luminescentes, etiquetas antifalsificação, revestimentos luminescentes, sondas para imunoensaios luminescentes e bioconjugados para imagens médicas e tratamento de câncer por fotodinâmica. A aplicação da fotônica utilizando terras raras é demonstrada pelo número crescente de publicações sobre o assunto [28].

No início de 1896, Pupin e Röntgen propuseram a utilização do CaWO_4 como cintilador para absorver raios X e convertê-los eficientemente em luz, tendo sido utilizado durante 75 anos para esse propósito [29]. Até o início da década de 1940, a fabricação de fósforos ocorreu em pequena escala, sendo restrita a materiais para tintas fosforescentes e telas de raios X. O desenvolvimento da iluminação fluorescente, fornecendo um maior avanço na eficiência de lâmpadas e o surgimento de aparelhos de televisão transformaram a indústria naquela época.

Descobriu-se que a preparação de fósforos requer materiais de partida de alto grau de pureza, com dopantes adicionados em concentrações controladas. No caso de alguns fósforos, 0,1 ou 0,2 ppb de dopante pode tornar a matriz inorgânica em material luminescente com alta eficiência [30],[31].

As propriedades luminescentes características dos fósforos são obtidas pela dopagem do material hospedeiro com um íon ativador e/ou um íon sensibilizador [30]. O íon ativador absorve a energia de excitação e converte em emissão de luz na região espectral do visível

(Figura 2.4 a). Enquanto que o sensibilizador é um íon incorporado em uma rede hospedeira capaz de transferir sua energia de absorção para o ativador em sua vizinhança, intensificando a luminescência. Quando um ativador, com emissão desejada, não apresenta absorção significativa para uma determinada energia de excitação, usa-se um sensibilizador que absorva a energia de excitação e, então, transfira sua energia para o íon ativador que emitirá sua luminescência característica (Figura 2.4 b).

A vantagem do uso de íons TR^{3+} como ativadores é que seus compostos geralmente possuem luminescência intensa na região do visível e infravermelho próximo, portanto seus espectros de emissão são caracterizados por apresentarem bandas extremamente finas, quando comparados com os elementos de transição *d* ou de compostos orgânicos.

Figura 2.4. a) Processo da luminescência de um ativador (A) dopado em uma matriz (H) e b) Transferência de energia de um sensibilizador S para um ativador A [31].

2.4. Tungstatos de terras raras

Em 1781, Scheele e Bergmann isolaram um novo óxido extraído de um mineral conhecido como scheelita ($CaWO_4$), o qual denominaram tungstênio (em sueco, ‘*tung sten*’, pedra pesada) [31]. Depois, os irmãos espanhóis d’Elhuyar mostraram que o óxido era um constituinte de um mineral wolframita e era reduzido à forma metálica pelo aquecimento com carvão. O nome “*wolfram*”, de cujo símbolo do elemento é derivado, é ainda usado na literatura da Alemanha e é recomendado pela IUPAC, porém o termo tungstênio é totalmente permitido.

O tungstênio ocorre na forma de scheelita, CaWO_4 , e wolframita, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, que são encontrados na China (onde se encontram 75 % das reservas mundiais), nos EUA, na Coreia do Sul, na Bolívia, em Portugal, entre outros.

A primeira menção de tungstatos de terras raras ocorreu em 1876. Os materiais de partida foram derivados de óxidos ou carbonatos (Ce, Pr e Tb) em uma razão molar de $\text{M}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ variando de 4:1 a 1:4. Esses tungstatos foram obtidos por Plyushchev e Amosov [32] através da mistura calcinada no intervalo de temperatura de 800 a 1000 °C.

Os tungstatos de terras raras são decompostos por HCl (Equação 1), formando ácido túngstico, que em H_3PO_4 forma simultaneamente compostos heteropoli-tungstatos solúveis. A formação possível de ortofosfatos de TR não interfere na solução dos tungstatos neutros por precipitação dos fosfatos, visto que os hidratos são solúveis em ácidos minerais [31],[32].

Na acidificação de uma solução aquosa de tungstato, as reações de adição e condensação ocorrem, levando à formação de íons isopolitungstatos polimoleculares [33]. O tipo da estrutura formada depende do grau de acidificação da solução de tungstato, que é a razão molar de prótons para íons monotungstato. Além disso, o tempo de preparo da solução e a concentração total também interferem no tipo da estrutura formada, considerando que em soluções altamente diluídas não ocorre agregação. Investigações da influência do pH nas soluções aquosas de tungstato são dificultadas devido, em parte, ao estabelecimento lento de equilíbrio.

Em 1948, as propriedades luminescentes dos tungstatos foram estudadas por Kröger [34], que previu que ZnWO_4 e $\beta\text{-MgWO}_4$ poderiam atuar como cintiladores. Atualmente existe um grande interesse no ZnWO_4 devido às propriedades de cintilação estarem relacionadas com a emissão azul [35]. Kröger foi o primeiro a preparar o CaWO_4 por

aquecimento da mistura estequiométrica de CaO ou CaCO₃ e ácido túngstico. A [Equação 2](#) apresenta a formação do CaWO₄ a partir do CaCO₃ [\[36\]](#):

O CaWO₄, na forma de pó, tem sido usado extensivamente como fósforo azul (com máximo de emissão em aproximadamente 433 nm) em osciloscópios e lâmpadas luminescentes. Os monocristais de tungstatos dopados com TR têm sido usados como laser promissores, modulador óptico, dispositivos de leitura e escrita magnética, sensores de umidade, fibras ópticas, materiais fotoluminescentes etc [\[36\],\[37\]](#).

Os tungstatos de metais alcalinos terrosos MWO₄ (M: Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺) são materiais inorgânicos importantes e apresentam aplicações em vários campos como fotoluminescência e optoeletrônica. Os tungstatos MWO₄ são conhecidos por apresentarem a estrutura *scheelita*, onde os átomos de tungstênio adotam coordenação tetraédrica. Esses materiais [WO₄]²⁻ exibem espectros de emissão na região do azul [\[38\]](#).

2.5. Espectroscopia do íon Eu³⁺ e Tb³⁺

Em diferentes fósforos, a emissão dos íons terras raras se dá através das transições intraconfiguracionais 4f, por exemplo: Eu³⁺ (4f⁶) e Tb³⁺ (4f⁸). Os elétrons f são blindados do ambiente químico e por este fato conservam seu caráter atômico. A consequência desta característica espectroscópica é que as bandas de absorção e emissão são bastante finas. Além disso, as transições f-f proibidas pela regra de Laporte e por isso, estas transições eletrônicas apresentam tempos de vida longos, na faixa de milissegundos [\[39\]](#).

Uma das principais aplicações de materiais luminescentes a base de terras raras está em tubos de televisores coloridos, nos quais são usadas para produzir as três cores primárias: vermelho, azul e verde. As transições responsáveis por essas cores são ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺

(Figura 2.5), emissão em 614 nm (vermelha), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} , emissão em 550 nm (verde) e a transição $5d \rightarrow 4f$ do íon Eu^{2+} , emissão em 450 nm (azul). Esses fósforos além de serem usados em televisores, são aplicados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, bem como detecção de radiação (raios gama e elétrons) [40].

Dentre os íons TR, o Eu^{3+} tem sido o mais estudado. Quando comparado às demais TR, os espectros de absorção e emissão do íon Eu^{3+} apresentam maiores facilidades de interpretação dos dados ópticos [31]. O campo ligante pode ser tratado como uma perturbação dos níveis eletrônicos do íon Eu^{3+} (Figura 2.6) [41],[42]. Por isto, os baricentros dos níveis de energia do íon TR^{3+} coordenados se assemelham aos respectivos níveis de energia do íon livre.

Por outro lado, o íon Tb^{3+} apresenta transições eletrônicas oriundas do nível emissor 5D_4 . Devido ao fato de o nível emissor do Tb^{3+} ser degenerado, determinar a simetria deste íon utilizando os espectros de luminescência torna-se um estudo complexo. A degenerescência do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} explica porque suas bandas de emissão apresentam mais desdobramentos que as do Eu^{3+} , à temperatura ambiente [4],[31].

Isto ocorre porque tanto o nível fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} (que pode desdobrar-se em até 13 subníveis $M_J = 2 \times 6 + 1 = 13$), quanto o nível excitado 5D_4 ($M_J = 2 \times 4 + 1 = 9$) são degenerados. Ao contrário do que é observado para o íon Eu^{3+} , os picos de absorção do íon Tb^{3+} são oriundos do nível 7F_6 já que o nível 7F_5 não é populado termicamente ($\Delta E [^7F_6 - ^7F_5] \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$).

No caso do íon Eu^{3+} , a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ envolve dois níveis não degenerados, apresentando um único pico não desdobrado; vale ressaltar que se esta transição for observada é possível inferir que o íon Eu^{3+} está localizado em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais S_n , C_n , C_{nh} ou C_{nv} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, por ser permitida por mecanismo de dipolo

magnético, é utilizada como referência na análise de dados espectrais de compostos com Eu^{3+} , visto que sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico.

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

Comparado ao íon európio trivalente, o íon Tb^{3+} apresenta maior diferença de energia entre o nível emissor de mais baixa energia $^5\text{D}_4$ e os níveis fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) [11]. Isto diminui a probabilidade de transição não-radiativa através de acoplamento com modos vibracionais intermediários. Como o nível emissor $^5\text{D}_4$ apresenta degenerescência (pode desdobrar-se em até 9 subníveis), as bandas de emissão $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 6$) apresentam um maior número de picos em comparação às bandas observadas nos espectros do Eu^{3+} . Isto dificulta a interpretação da estrutura de seus níveis de energia a partir dos desdobramentos de suas bandas de emissão. A transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, na faixa espectral de 545 a 555 nm, é frequentemente a mais intensa, sendo a responsável pela emissão de cor verde característica deste íon. As bandas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 2$) são normalmente observadas, mas apresentam baixa intensidade [16].

Os íons TR também podem apresentar transições interconfiguracionais $4f^{n-1}-5d$. Por exemplo, os íons terras raras divalentes (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e os íons TR^{3+} que tem tendência a oxidar, como Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} , apresentam essas transições na região do UV-Vis [41]. Ao contrário das transições $4f-4f$, as transições $4f-5d$ são permitidas pela regra de Laporte e, portanto, possuem alta intensidade de absorção e emissão, além de tempos de vida muito curtos, variando de nanossegundos (Ce^{3+} , permitida por spin, $\Delta S=0$) a microssegundos (Eu^{2+} e Tb^{3+}). Como os orbitais $5d$ são mais externos, sofrem maior desdobramento por

influência do campo ligante, seus espectros apresentam bandas largas devido ao acoplamento vibrônico e sofrem forte efeito nefelauxético.

Sabe-se, também que a diferença de energia entre os níveis fundamentais e os primeiros níveis $4f^{n-1}-5d$ dos íons terras raras dentro de uma determinada matriz segue sempre a mesma tendência, independente da matriz hospedeira [42]-[44].

Os níveis $4f^{n-1}-5d$ de maior energia são para $n = 7$ (Eu^{2+} e Gd^{3+}) e $n = 14$ (Yb^{2+} e Lu^{3+}). Por outro lado, os níveis $4f^{n-1}-5d$ de menor energia são encontrados para $n = 1$ e 8 (La^{2+} , Ce^{3+} , Gd^{2+} e Tb^{3+}), de acordo com a maior estabilidade das configurações de camada semipreenchida e completa [43].

Figura 2.5. Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos no processo de luminescência dos íons terras raras a) Eu^{3+} e b) Tb^{3+} .

Assim como as transições $4f^{n-1}-5d$, as transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT: *Ligand to Metal Charge Transfer*) também são permitidas por Laporte, possuindo altas intensidades de absorção. A energia para essas transições encontra-se na região do UV-Vis para os íons terras raras tetravalentes (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}) e para os íons trivalentes que possuem tendência a reduzir, como Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Por exemplo, os óxidos Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 possuem coloração intensa devido a presença de centros de cor e porque as transições LMCT dos íons Pr^{IV} e Tb^{IV} encontram-se região do visível [40],[41].

Existe na literatura métodos de utilização do íon Eu^{3+} , como uma sonda de simetria local. Por exemplo, o grupo pontual foi estudado usando espectroscopia de absorção eletrônica polarizada por Görller-Walrand e Binnemans [6],[45]. Algumas deduções sobre o sítio de simetria podem ser feitas pela contagem do número de bandas de cada transição. Na atribuição do número de transições eletrônicas 4f deve-se considerar que: *i*) algumas bandas podem estar sobrepostas ou ser de baixa intensidade para serem atribuídas, *ii*) as bandas podem corresponder à contribuições vibrônicas e não a uma transição eletrônica, devendo-se preferir espectros

registrados à baixas temperaturas e *iii*) o método aplica-se a transições de dipolo elétrico e transições de dipolo não magnéticos.

Um esquema semelhante foi estudado por Jia [46] para as transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} está ilustrado na [Figura 2.6](#).

Figura 2.6. Uso das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ do íon Eu^{3+} como sonda de sítios de simetria em cristais. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3, ^7F_5$ são proibidas sob as regras de seleção de Judd [24] e são usualmente muito fracas, portanto, não estão incluídas. O esquema refere-se às transições permitidas por dipolo elétrico, exceto o caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético [46].

Este trabalho de dissertação envolve a síntese e caracterização dos três diferentes tungstatos de metais alcalinos terrosos dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} . Os fósforos $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}); (TR: Eu^{3+} , Tb^{3+}) foram preparados pelo método de coprecipitação, que permite a produção de fósforos em temperaturas brandas, com tempo curto de síntese e alto rendimento de produtos, com a finalidade de obter materiais altamente luminescentes e de estudar suas propriedades espectroscópicas.

Referências

- [1] WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*. New York: John Wiley & Sons, 1965, 236 p.
- [2] PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.
- [3] AHRLAND, S.; CHATT, J.; DAVIES, R.N. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Reviews Chemical Society*, v. 12, n. 3, p. 265-276, 1958.
- [4] TEOTÔNIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [5] COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
- [6] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*. New York: Elsevier Science Publishers, 1989, 432p.
- [7] BATISTA, H.J. *Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos*. Recife, 2003. 169p. Tese de Doutorado – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco.
- [8] NASCIMENTO, A.B. Algumas considerações sobre orbitais atômicos e teoria do campo cristalino. João Pessoa, 1985, 133p.
- [9] GÉRARD, I.; KRUPA, J.C.; SIMONI, E.; MARTIN, P. Investigation of charge transfer $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$ and $F^- \rightarrow Ln^{3+}$ in $LaF_3:(Ln^{3+}, O^{2-})$ and $YF_3:(Ln^{3+}, O^{2-})$ systems. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 207/208, p. 120-127, 1994.

- [10] KRUPA, J.C. Optical excitations in lanthanide and actinide compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 225, n. 1/2, p. 1-10, 1995.
- [11] BLASSE, G.; KEMMLER-SACK, S., Low-temperature luminescence in Eu^{3+} -doped tungstates of the perovskite stacking-variant type. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, v. 87, n. 4, p. 352-355, 1983.
- [12] LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA V.-M.; MATACHESCU, C.; RODRIGUEZ-UBIS, J C.; KANKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 2, p. 149-169, 1997.
- [13] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons, 2009, cap. 5, 131-184.
- [14] BUONO-CORE, G.E.; LI, H. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 99, p. 55-87, 1990.
- [15] LOURENÇO, A.V.S. *Partículas de sílica funcionalizadas contendo complexos de TR^{3+} para aplicação como marcadores em ensaios biológicos*. São Paulo, 2010. 210p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [16] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
- [17] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; SIMAS, A.M.; SÁ, G.F. Photoluminescence of europium (III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 7, p. 2510-2516, 2006.
- [18] TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; VIERTLER, H.; FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; SÁ, G.F.; FELINTO, M.C.F.C.; SANTOS, R.H.A.; CREMONA, M. Synthesis and

- luminescent properties of Eu^{3+} – 48 complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron*, v. 25, n.00, p. 3488-3494, 2006.
- [19] VALEUR, B. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. ISBN: 3-527-29919-X (hardcover); 3-527-60024-8 (electronic), 2001, 381p.
- [20] RACAH, G. Theory of complex spectra I. *Physical Review*, v. 61, n. 3/4, p. 186-197, 1942.
- [21] RACAH, G. Theory of complex spectra II. *Physical Review*, v. 62, n. 9/10, p. 438-462, 1942.
- [22] RACAH, G. Theory of complex spectra III. *Physical Review*, v. 63, n. 9/10, 367-382, 1943.
- [23] RACAH, G. Theory of complex spectra IV. *Physical Review*, v. 76, n. 9, p. 1352-1365, 1949.
- [24] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
- [25] OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, 511-520, 1962.
- [26] JÖRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281-290, 1964.
- [27] WEISSMAN, S.I. Intramolecular energy transfer. the fluorescence of complexes of europium. *Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214-217, 1942.
- [28] BÜNZLI, J.-C.G.; ELISEEVA S.V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chemical Science*, v. 4, n. 5, p. 1939-1949, 2013.
- [29] HILL, C.G.A. Inorganic luminescent materials. *Chemistry in Britain*, v. 19, n. 9, p. 723-724, 1983.

- [30] DELUCA, J.A. An introduction to luminescence in inorganic solids. *Journal of Chemical Education*, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.
- [31] KODAIRA, C.A. *Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras*. São Paulo, 2004, 156p. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [32] PLYUSHCHEV, V.E.; AMOSOV, V.M. High-temperature synthesis + certain properties of neutral tungstates of yttrium lanthanum + lanthanoids. *Doklady Akademii Nauk*. v. 157, n. 1, p. 131, 1964.
- [33] POPE, M.T. *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Berlin: Springer, 1983, 180p.
- [34] KRÖGER, F.A. *Some aspects of the luminescence of solids*, Nova Iorque: Elsevier, 1948, 107p.
- [35] DAFINOVA, R.; PAPAZOVA, K.; BOJINOVA A. Photoluminescence of Eu^{3+} and SO_4^{2-} doped tungstate systems. *Journal of Luminescence*, v. 75, n. 1, p. 51-55, 1997.
- [36] PODE, R.B.; DHOBLE, S.J.; Photoluminescence in $\text{CaWO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ material. *Physica Status Solidi B Basic Solid State Physics*, v. 203, n. 2, p. 571-577, 1997.
- [37] GRACIA, L.; LONGO, V.M.; CAVALCANTE, L.S.; BELTRÁN, A.; AVANSI, W.; LI, M.S.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 4, p.043501-043512, 2011.
- [38] RYU, J.H; YOON, J.-W.; SHIM, K.B. Blue-luminescence of nanocrystalline MWO_4 (M = Ca, Sr, Ba, Pb) phosphors synthesized via a citrate complex route assisted by microwave irradiation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 8, n. 5, p. D15-D18, 2005.
- [39] RONDA, C.; JÜSTEL, T., NIKOL, H. Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 275/277, p. 669-676, 1998.

- [40] GRABMAIER, B.C. Luminescent materials for medical application. *Journal of Luminescence*, v. 60/61, p. 967-970, 1994.
- [41] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Heidelberg: Springer, 1994, 232p.
- [42] HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H., eds. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. Heidelberg: Springer, 2011, 385p.
- [43] DORENBOS, P. $f \rightarrow d$ transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.15, n.3, p.575-594, 2003.
- [44] DORENBOS, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, v.91, n.3/4, p.155-176, 2000.
- [45] GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. In: GSCHNEIDNER, K.A.Jr.; EYRING, L. eds. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Amsterdam: Elsevier BV, 1996, cap. 155, p. 121–283.
- [46] JIA G. *Spectroscopy and energy transfer in metal ion doped complexes*. Hong Kong, 2009. 231p. Tese de Ph.D. Universidade da Cidade de Hong Kong.

Capítulo 3

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram sintetizados os materiais luminescentes $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba); (TR^{3+} : Eu, Gd e Tb) pelo método da coprecipitação. A seguir estão detalhados os métodos de preparação aplicados neste estudo.

Uma das características do método da coprecipitação é o fato de ele ser conhecido na literatura como *soft chemistry*, por utilizar compostos pouco ou quase nada agressivos ao meio ambiente, apresentar alto rendimento, não se aplicam altas temperaturas durante a síntese e somente a água é aplicável como solvente [1]-[3]. As reações de precipitação caracterizam-se pela formação de um precipitado – sólido pouco solúvel – obtido a partir de reagentes que se encontram dissolvidos.

A Estufa de Esterilização e Secagem Modelo 400-1ND 110V 300 °C foi utilizada para secagem dos materiais preparados. O tempo médio de secagem dos materiais foi de seis horas.

A Tabela 3.1 apresenta os reagentes e solventes, aplicados na preparação dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba); (TR^{3+} : Eu, Gd e Tb) pelo método da coprecipitação. Os óxidos de terras raras apresentam pureza em torno de 99,99 %.

Os cloretos de európio e gadolínio foram preparados a partir da dissolução do óxido precursor (TR_2O_3) com ácido clorídrico concentrado, até que uma quantidade mínima de óxido permanecesse em suspensão e que o pH do meio atingisse um valor aproximado entre 5,5 e 6,0. A suspensão é filtrada, posteriormente colocada em *banho-maria* até sua evaporação completa, obtendo-se o precipitado final $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que é desumidificado sob vácuo e armazenado em dessecador.

É importante destacar que o óxido de térbio (Tb_4O_7) deve ser tratado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a redução das espécies Tb^{IV} para a forma Tb^{3+} (Equação 3.1), e isto pode ser verificado qualitativamente pelo desaparecimento do sólido de coloração violeta em suspensão.

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

Reagentes	Procedência
Tungstato de sódio	Vetec
Cloreto de Cálcio	Alfa
Cloreto de Estrôncio	Synth
Cloreto de Bário	Synth
Ácido clorídrico concentrado	Vetec
Óxidos de Terras Raras	Rhodia e CSTARM

3.1 Preparação dos fósforos $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$

Para preparar o material $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba; TR^{3+} : Eu, Gd e Tb) foi utilizado o método de coprecipitação ([Fluxograma 3.1](#)). Foram utilizados os precursores tungstato de sódio (Na_2WO_4), cloreto de metal alcalino terroso (MCl_2 ; M^{2+} : Ca, Sr e Ba) e Eu (EuCl_3) e Tb (TbCl_3) (% molar em relação ao íon alcalino terroso) nas proporções 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %. As proporções estequiométricas dos precursores foram mensuradas previamente. Primeiramente, foram feitas separadamente cada uma das dissoluções em meio aquoso dos cloretos de TR (TRCl_3), do Na_2WO_4 e MCl_2 , formando soluções homogêneas. Logo em seguida, a solução aquosa de MCl_2 foi adicionada à solução de TRCl_3 . Posteriormente, esta solução resultante ($\text{MCl}_2 + \text{TRCl}_3$) foi lentamente adicionada à solução de Na_2WO_4 , sob vigorosa agitação e aquecimento, formando imediatamente um precipitado branco

($\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ X mol-%). A agitação e aquecimento foram mantidos por duas horas ininterruptas. Após este intervalo de tempo, o precipitado é filtrado sob pressão reduzida e seco em dessecador a vácuo durante 5 horas. Foi utilizada solução alcóolica durante a lavagem do produto para acelerar o processo de secagem durante a filtração. A precipitação ocorre instantaneamente, uma vez que o produto de solubilidade K_{ps} a 25 °C para os produtos são: CaWO_4 $K_{ps} = 8,7 \cdot 10^{-9}$, SrWO_4 $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ e BaWO_4 $K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ [4].

Durante a filtração dos materiais, foi utilizado o solvente álcool a fim de acelerar o processo de secagem.

Com a finalidade de estudar os tamanhos de cristalitos em diferentes temperaturas, os materiais foram calcinados em 200, 500 e 1000 °C.

Figura 3.1. Fluxograma da obtenção do material $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba – TR^{3+} : Eu, Gd e Tb) pelo método de coprecipitação.

3.2. Medidas Instrumentais

Com o intuito de obter as informações acerca da estrutura, morfologia, estados de oxidação e tamanho de cristalito, os sistemas $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba); (TR^{3+} : Eu, Tb) foram caracterizados pelas técnicas: espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção de raios X (espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda – XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*).

Os padrões de difração de raios X das amostras foram registrados em um aparelho Rigaku Miniflex pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA-IPEN, São Paulo), usando radiação CuK_α (30 kV e 15 mA) num intervalo 3–80° (2 θ) e 1 segundo de tempo de passo, utilizando o método do pó.

Os espectros de absorção no infravermelho (IV) foram registrados usando pastilhas de KBr, com equipamento Bomem MB100 FTIR, na região espectral de 400 a 4000 cm^{-1} – este equipamento está instalado na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o equipamento 2950 TGA HR V5.4A, na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, em atmosfera de ar sintético e nitrogênio com fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com rampa de aquecimento constante de 5 °C. min^{-1} .

3.3. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$, 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 [5]. Os espectros de

absorção no infravermelho dos materiais foram registrados em pastilhas de KBr na região espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente [6].

3.4. Difração de raios X – método do pó

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda compreendido entre 0,02 e 100 Å. Uma vez que os comprimentos de onda dessas radiações são similares aos tamanhos dos átomos, os raios X são extensivamente empregados para obter informações sobre os arranjos dos átomos em um determinado sistema cristalino. Tais informações são obtidas com base nas intensidades das ondas difratadas por diferentes planos de átomos no cristal (Figura 3.2). As ondas fora de fase por múltiplos diferentes de $n\lambda$, onde λ é o comprimento de onda dos raios X e $n = 1, 2, 3, \dots$, se interferem destrutivamente conduzindo a uma diminuição da amplitude da onda, alcançando um cancelamento quando as ondas estão fora de fase por múltiplos de $1/2\lambda$ ($n/2\lambda$). Enquanto que as ondas que estão fora de fase por múltiplos de λ ($n\lambda$), interferem-se construtivamente, adicionando-se uma às outra resultando em uma onda com maior amplitude [7],[8].

Figura 3.2. Espalhamento de raios X em uma dada família de planos, onde d é a distância interplanar e θ é o ângulo de reflexão [9].

Como ilustrado na Figura 3.3, o ângulo θ de reflexão dos raios 1 e 2 são iguais aos ângulos de incidência e para que a interferência seja construtiva é necessário que a diferença

do caminho ($2d_{hkl}\sin\theta$) percorrido pelo raio 1 que interage com o plano superior e o raio 2 interagindo com o plano 2, seja igual a um número inteiro de números de onda $n\lambda$. Se por outro lado, essa distância difere de um número inteiro de ondas, interferências destrutivas ocorrerão. Essa diferença de caminho é expressa em termos de distâncias interplanares, d , na seguinte forma [10].

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.3)$$

Esta expressão é conhecida como a *Lei de Bragg* para a difração de raios X. De acordo com a *Lei de Bragg*, uma vez que o valor de λ é conhecido e os valores de θ sejam medidos experimentalmente, os valores das distâncias interplanares, d , podem ser determinadas [11].

Para medidas estruturais, um dos métodos utilizados é o método do pó. Neste método, como existem milhares de grãos com orientações aleatórias, deve-se esperar que a maioria dos diferentes planos atômicos seja paralelo. Desta forma, varrendo-se o feixe de raios X no intervalo de 0 a 90° é possível encontrar todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, assim como as distâncias interplanares. Os difratogramas são geralmente um gráfico de intensidades de raios X versus 2θ . Os valores de 2θ podem ser convertidos em distâncias interplanares, d , através da equação de Bragg (Equação 3.3). Através de uma análise das distâncias e as intensidades relativas das linhas de difração é possível verificar o isomorfismo nos compostos [9].

O tamanho médio de cristalito dos materiais MWO_4 foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 3.4) onde D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda do raio X, β é a largura a meia altura (FWHM: *full width at half maximum*) da reflexão e θ é a metade do ângulo 2θ registrado [12]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.4)$$

O alargamento das reflexões atribuídas ao difratômetro foi subtraído da largura à meia altura da amostra β_s usando a largura à meia altura da reflexão do NaCl monocristalino como referência β_r (Equação 3.5) [13]:

$$\beta^2 = \beta_s^2 - \beta_r^2 \quad (3.5)$$

O raio iônico do íon Ca^{2+} é 1,12 Å, para número de coordenação igual a 8 [12], que é bastante próximo ao raio iônico do íon Eu^{3+} (1,06 Å). Devido à proximidade entre os valores de raios iônicos, é possível que os íons Eu^{3+} substituam o sítio do Ca^{2+} no retículo cristalino. Esta diferença obedece à *Lei de Vegard* [14] que estabelece uma diferença máxima de 15 % para obter uma completa solubilização entre o íon dopante e o cátion da matriz. Por outro lado, os valores de carga diferente dos íons Ca^{2+} e Eu^{3+} podem levar a defeitos na matriz em questão, como vacâncias de íons cálcio (V'_{Ca}) ou oxigênio intersticial (O_i) [15]-[19].

3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias MEV foram obtidas em um microscópio *Field Emission Scanning Electrons Microscope* da JEOL, modelo JSM 7401F, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) da NORAN *Instruments Model System SIX*, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQUSP). As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono dupla face, aderida ao porta-amostra de cobre.

3.6. Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X ou Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X – XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) se baseia no efeito fotoelétrico por raios X, onde um elemento após absorver um fóton de energia na região dos raios X libera um elétron de um orbital interno (ex.: orbital 1s) (Figura 3.3).

A região da borda é chamada de Estrutura de alta resolução da borda de absorção - XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Nessa região espectral, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, sendo mais sensível a detalhes da estrutura eletrônica do átomo e fornece informações importantes sobre o estado de oxidação do elemento [20]. A técnica de XANES é, portanto, uma sonda espectroscópica importante para o estudo de elementos com diferentes estados de oxidação.

Figura 3.3. Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X [13].

Os espectros de XANES dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba; TR^{3+} : Eu e Tb) foram registrados em temperatura ambiente na linha de luz XAFS 2 no *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* (LNLS) em Campinas-SP, Brasil [21]. Os espectros foram registrados na região da borda L_{III} dos íons TR^{3+} , utilizando um monocromador de cristal duplo de Si(111) no modo de fluorescência com um detector de estado sólido de germânio com 15 canais (Ge-15).

O intervalo espectral estudado nas medidas variou de -100 a 100 eV (XANES) o com respeito à borda de absorção (E_0). Passos de 0,3 eV e $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ foram utilizados nas medidas. O tempo total de cada medida foi de 20 minutos.

3.7. Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) foram registrados a temperatura ambiente (~ 300 K) e do nitrogênio líquido (~ 77 K) no intervalo espectral de 200 a 750 nm utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROG 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 $22,5^\circ$ (front face). Vale destacar que todas as medidas foram registradas com as fendas (entre 0,5 e 2,0 mm) nos monocromadores de excitação e emissão, bem como filtros na região do ultravioleta (370 e 399 nm).

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas à temperatura ambiente (300 K). Neste caso, utilizou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro, e uma lâmpada pulsada de xenônio de 50 W como fonte.

Todos os aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F com exceção da abertura e fechamento da passagem de luz, que é manual (equipamentos do Laboratório dos Elementos do Bloco-f, IQUSP).

Os diagramas de cromaticidade CIE foram determinados a partir dos espectros de emissão com o auxílio do software SpectraLux 2.0 [\[22\]](#).

Referências

- [1] MENG, Q.; HUA, R.; CHEN, B. Study on luminescent properties of Eu^{3+} doped Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ nanophosphors prepared by co-precipitation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 11, n. 1, p. 182-188, 2011.
- [2] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. *Journal of Luminescence*, v. 101, n. 1/2, p. 11-21, 2003.
- [3] POOKMANEE, P.; KHANTHA, C.; PHANICHPHANT, S. Barium titanate nanopowders prepared from the modified oxalate co-precipitation method. *Materials Science Forum*, v. 561/565, p. 515-518, 2007.
- [4] IUPAC Solubility Data Project: *Solubility Data Series*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford: Pergamon Press, 1979–1992.
- [5] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE = La and Gd) produced using the pechini method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1/2, p. 401-407, 2003.
- [6] BURCHAM, J.L.; WACHS I.E., Vibrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO_4) units in $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 10, p. 1355-1368, 1998.
- [7] SHOEMAKER, D.; GARLAND, C.; NIBLER, J. *Experiments in Physical Chemistry*, 6. ed. Nova Iorque: McGraw Hill Co., 472p., 1996.
- [8] AZÁROFF, L.V. *Elements of X-ray Crystallography*, Nova Iorque: McGraw Hill Co., 342p., 1958.
- [9] TEOTÔNIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de*

- terras raras com ligantes amidas*. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo
- [10] LADD, M.F.C.; PALMER, R.A. *Structure determination by X-ray crystallography*, 4. ed. Nova Iorque: Plenum Press, 819p., 2003.
- [11] GLUSKER, J.P.; TRUEBLOOD, K.N. *Crystal structure analysis*, 3. ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 276p., 1972.
- [12] SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v.32, n. 1, p.751-767, 1976.
- [13] RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. São Paulo, 2012. 207p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [14] COX, A.; SANGSTER, M.J.L. Vegard's rule and volumes of formation for impurity ions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v.18, n. 36, p. 1123-1126, 1985.
- [15] CHEN, D.; SHEN G.; TANG K.; ZHENG H.; QIAN Y. Low-temperature synthesis of metal tungstates nanocrystallites in ethylene glycol. *Materials Research Bulletin*, v. 38, p. 1783-1789, 2003.
- [16] CHEN, S.-J.; LI, J.; CHEN X.-T.; HONG J.-M.; XUE Z.; YOU X.-Z. Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO_4 nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, v. 253, p. 361-365, 2003.
- [17] CAMPOS, A.B.; SIMÕES A.Z.; LONGO E.; VARELA J.A.; LONGO V.M.; FIGUEIREDO, A.T. Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 5, p. 051923, 2007.

- [18] ZHAI R.; WANG H.; YAN H.; YOSHIMURA M. Preparation of crystalline CaWO_4 thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, v. 289, n. 2, p. 647-651, 2006.
- [19] WANG L.S.; LIU X.M.; QUAN Z.W.; KONG D.Y.; YANG J.; LIN J. Luminescence properties of $\text{Y}_{0.9-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($0 \leq x \leq 0.9$) phosphors prepared by spray pyrolysis process. *Journal of Luminescence*, v. 122-123, p. 36-39, 2007.
- [20] BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 260p., 2010.
- [21] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XAFS 2. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/xafs/beamlines/xafs2/>. Acesso em: 02/03/2013.
- [22] SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

Capítulo 4

Caracterização

4. CARACTERIZAÇÃO

Com o intuito de obter informações sobre a estrutura, morfologia, estados de oxidação e distâncias de ligação, os sistemas $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba) (TR^{3+} : Eu, Tb) foram caracterizados pelas técnicas: termogravimetria (TG e DTG), espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção de raios X (espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda – XANES).

4.1. Análise Termogravimétrica

As curvas de decomposição termogravimétricas (TG) e de termogravimetria diferencial (DTG) foram obtidas em uma termobalança TGA-50 Shimadzu, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP – São Paulo, usando cadinhos de platina com 5-10 mg de amostra, em atmosfera de nitrogênio.

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a perda ou o ganho de massa de uma amostra é determinado em função da temperatura e/ou do tempo. Uma análise utilizando a termogravimetria pode ser realizada de três maneiras distintas [1].

i) Termogravimetria dinâmica – A variação na massa da amostra é registrada em função da temperatura quando um programa pré-determinado é responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura, preferencialmente a uma velocidade constante;

ii) Termogravimetria isotérmica – A massa da amostra é monitorada em função do tempo a uma temperatura constante;

iii) Termogravimetria quase-isotérmica – Amostra é aquecida a uma razão linear enquanto não ocorre variação de massa. Quando a balança detecta variação de massa a temperatura é mantida constante até novo patamar. Este procedimento é repetido diversas vezes.

As curvas obtidas em uma análise termogravimétrica através do método dinâmico podem ser utilizadas na obtenção de dados para fins quantitativos. Em compostos de coordenação, por exemplo, pode-se estimar a quantidade de ligante que é liberado em uma determinada etapa e também o resíduo procedente dessa etapa. Esses dados podem ser determinados com o auxílio da primeira derivada da curva TG, a DTG. A curva DTG fornece a perda de massa sofrida pelas amostras proporcionais às áreas picos. Além disso, através da curva DTG, pode-se obter uma melhor visualização do início e do término de um processo de decomposição térmica, bem como ter uma informação com maior exatidão sobre o ponto de perda de águas – de hidratação e/ou coordenação – e assim determinar o número de mols de H_2O que constitui o material.

As curvas TG/DTG dos materiais MWO_4 foram registradas no intervalo de 30 a 900 °C em atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) (Figuras 4.1 a 4.3). É possível notar que não houve perda considerável de massa, e provavelmente seja somente água adsorvida pelo material. Ademais, todas as curvas apresentam um evento em aproximadamente 700 °C, que deverão ser mais profundamente analisadas no futuro utilizando-se a análise DSC.

Figura 4.1. Curvas TG/DTG dos materiais: a) $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, b) $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 10 %, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

Figura 4.2. Curvas TG/DTG dos materiais: a) $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, b) $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 10 %, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

Figura 4.3. Curvas TG/DTG dos materiais: a) $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, b) $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 10 %, no intervalo de 30 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 .

4.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ 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 [2]-[4]. Os espectros de

absorção no IV dos materiais foram registrados na forma de pastilhas na região espectral de 400 à 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

De acordo com Cavalli *et al.* [5] na dopagem substitucional, o íon TR^{3+} ocupa os sítios do íon M^{2+} , com 8 átomos de oxigênio coordenados (num dodecaedro distorcido com grupo pontual S_4).

Para evitar a formação de aglomerados e acelerar a secagem dos materiais, um procedimento aplicável é a lavagem do precipitado [6]-[8] em solução alcoólica durante a síntese.

Os espectros de absorção no infravermelho dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ mostram que as bandas de absorção do grupo O-H (~ 1600 e 3400 cm^{-1}) foram observadas devido às moléculas água oriundas do próprio material e da pastilha de KBr. A região de 1450 cm^{-1} apresenta bandas de CO_2 , oriundas da absorção do ar atmosférico. É importante salientar que este evento é evidente somente no sistema $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ [9],[10].

Uma fraca banda de absorção em torno de 1450 cm^{-1} sugere o estiramento C-O provavelmente de carbonato absorvido pelo material preparado. No entanto, a presença de carbonato de bário ou carbonato de estrôncio não é detectada nos padrões de difração de raios X, mostrando a eficiência do método de síntese utilizado. A região espectral de 1000 a 400 cm^{-1} compreende as frequências atribuídas à ligação O-W, enquanto que as regiões de 900 a 1000 cm^{-1} e de 500 a 900 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação O-W, respectivamente. Além do mais, observa-se um pico de absorção fino de baixa intensidade entre 400 a 500 cm^{-1} atribuída aos modos deformação angular. Vale ressaltar que este pico desloca-se de 440 cm^{-1} para região de menor energia nos sistema $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ variando dos íons Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (Figura 4.4) [2]. Entretanto, o δ (W-O) não é detectado para a matriz BaWO_4 , isto sugere que este estiramento se encontra deslocado para a faixa espectral inferior a 400 cm^{-1} , localizada fora do intervalo de detecção.

As frequências de estiramentos atribuídas nos espectros IV (Figura 4.4) estão consistentes com aquelas reportadas para os compostos $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ estudados por Burcham e colaboradores [3]. Pode-se considerar que os tungstatos de metais alcalinos dopados são isoestruturais na dopagem tanto de Eu^{3+} quanto de Tb^{3+} .

Atribuição das bandas de absorção	Número de onda (cm^{-1})
$\delta (\text{WO}_4)$	440
$\nu_{\text{as}}(\text{O-W-O})$	850

Figura 4.4. Espectros de absorção no infravermelho das amostras $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % e Tb^{3+} 10 % obtidas pelo método da coprecipitação.

4.3. Defeitos em sólidos

Há vários tipos de defeitos em materiais, e neste trabalho serão abordados os defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais) e eletrônicos (buracos e elétrons). A notação usada neste trabalho para os defeitos é a notação de Kröger-Vink [11]. Considerando uma rede cristalina composta por cátions e ânions, chama-se de sítio a posição ocupada por esses íons. Define-se a notação E_S^C onde:

- I) **E** corresponde à espécie que pode ser um átomo (ex: Ca, Sr, Ba, O, F, Cl etc.), uma vacância (V), um elétron (e) ou um buraco (h). Por vacância se entende um sítio vazio que era originalmente preenchido com algum átomo. Por buraco entende-se a ausência de um elétron, gerando uma carga positiva.
- II) **S** indica o sítio ocupado pela espécie. Na ocupação de interstício, utiliza-se o símbolo i.
- III) **C** corresponde à carga da espécie relativa ao sítio original. Para indicar carga relativa zero utiliza-se uma cruz ($\times$), para se indicar uma carga relativa positiva utiliza-se um ponto ($\bullet$) e para a carga relativa negativa utiliza-se um apóstrofo ($'$).

Em um cristal, podem existir tanto defeitos intrínsecos como extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são aqueles que já existem nos materiais “puros”, sem a presença de elementos externos. São defeitos formados por processos termodinamicamente ativados e podem ser do tipo Frenkel e Schottky. Nos defeitos Frenkel, um átomo da rede passa para uma posição intersticial. Nos defeitos Schottky há a formação de um par de vacâncias catiônica e aniônica. A Figura 4.5 mostra um exemplo de defeitos Frenkel e Schottky numa rede de NaCl, onde existem dois sítios, um de Na^+ e outro de Cl^- . Um possível defeito Frenkel formado nesse cristal (Figura 4.5 a) é um íon Na^+ intersticial, ($\text{Na}_i^\bullet$ na notação de Kröger-Vink) deixando sua posição original vazia. Como esse sítio possuía uma carga positiva do íon Na^+ , essa vacância tem carga relativa negativa (V_{Na}'). Por outro lado, o par de defeitos Schottky formados no

cristal (Figura 4.5 b) contém uma vacância de sódio (V_{Na}') que tem carga relativa negativa e uma vacância de Cl^- ($V_{Cl}^\bullet$) que possui uma carga relativa positiva [12].

Figura 4.5. Ilustração dos defeitos pontuais intrínsecos na rede do NaCl. a) Defeitos Frenkel e b) defeitos Schottky, adaptado de [13].

Quando o íon Eu^{3+} é adicionado à matriz MWO_4 (M^{2+} : Ca, Sr, Ba), o íon terra rara substitui o M^{2+} devido a maior semelhança de raio iônico entre o íon európio e o íon M^{2+} . Esta diferença de raios iônicos entre o íon Ca^{2+} (1,12 Å; Número de Coordenação: 8) e Eu^{3+} (1,066 Å; NC: 8) obedece estritamente à *Lei de Vegard* [14] a qual estabelece uma diferença de 15 % para obter uma completa solubilização entre o íon dopante e o cátion da matriz.

Esta diferença em comparação ao raio iônico do Eu^{3+} é um pouco maior quando se trata do cátion Sr^{2+} (1,26 Å; NC: 8) que é 16 % maior que o Eu^{3+} , mas está relativamente próximo, segundo a *Lei de Vegard*. Já o íon Ba^{2+} (1,42 Å; NC: 8) apresenta raio iônico 25 % maior que do íon Eu^{3+} . Estas diferenças entre Sr^{2+} e Ba^{2+} em relação ao íon Eu^{3+} podem acarretar maiores distorções na rede cristalina assim como uma possível segregação de fase.

Por outro lado, a diferença entre as cargas dos íons Ca^{2+} e Eu^{3+} gera defeitos na matriz em questão, como vacâncias de íons M^{2+} (V_M'') ou oxigênio intersticial (O_i'') [15]-[18]. Esses defeitos são gerados para compensar a diferença de carga, objetivando a neutralidade do sistema. A Equação 4.1 mostra os efeitos de compensação de carga entre Eu^{3+} e M^{2+} na matriz de MWO_4 :

Onde $2\text{TR}_\text{M}^\bullet$ são dois íons terra rara com carga relativa positiva no sítio de metal alcalino terroso, O_i'' é um átomo de oxigênio intersticial com carga relativa -2, a fim de manter a neutralidade de cargas. Neste caso, foram omitidos os possíveis íons Cl^- (cloreto) que podem estar também interferindo na compensação de carga. A [Equação 4.2](#) mostra outra possibilidade de compensação de carga:

Onde $2\text{TR}_\text{M}^\bullet$ são dois íons TR com carga relativa positiva no sítio de metal alcalino terroso e V_M'' é uma vacância de metal alcalino terroso com carga relativa -2 [\[13\]](#). É importante ressaltar que a [Equação 4.1](#) é mais provável de ocorrer, uma vez que na matriz há mais espaço para ocorrer oxigênio intersticial do que vacância de metal alcalino terroso.

É importante ressaltar que a possibilidade de substituição entre os íons európio trivalente e o tungstênio hexavalente é nula, uma vez que a diferença de cargas, raio iônico e números de coordenação (NC) entre Eu^{3+} (NC: 8; raio iônico: 1,066 Å) e W^{6+} (NC: 4; raio iônico: 0,42 Å) são maiores [\[19\]](#).

Quando o material não apresenta defeitos, os átomos de tungstênio estão rodeados por quatro átomos de oxigênio com comprimentos de ligação idênticos W-O formando grupamentos de tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ com configuração tetraédrica. Com o surgimento dos defeitos, ocorrem deformações na célula unitária. Estas deformações ocasionam uma mudança da simetria T_d para simetrias menores como: S_4 ou D_{2d} , quando ocorre estiramento significativo ou deformação expressiva da ligação W-O.

Os cátions divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), assim como os íons TR^{3+} decorrentes da dopagem, estão rodeados por oito átomos de oxigênio [5].

4.4. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$ preparados pelo método da coprecipitação. O objetivo principal é investigar a formação das fases e a presença de impurezas nos materiais luminescentes, através da comparação dos picos de reflexão registrados com os padrões da literatura (ICDD–PDF) (*International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File*) [20]. Os picos de difração foram indexados na estrutura tetragonal tipo scheelita com grupo espacial $\text{I4}_{1/a}$. Os dados da indexação estão de acordo com os respectivos padrões da literatura PDF 41-1431 (CaWO_4), 8-0490 (SrWO_4) e 43-0646 (BaWO_4) [20]. Nenhum plano de reflexão foi observado correspondente a outras fases de tungstatos e nem aqueles oriundos de carbonato de metal alcalino terroso [10].

4.4.1. Difração de raios X dos fósforos $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$

Os difratogramas de raios X dos materiais $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ preparados pelo método da coprecipitação à temperatura ambiente estão apresentados na Figura 4.6. Observam-se nos difratogramas apenas os planos de reflexão referentes à fase CaWO_4 , indicando ausência de fases espúrias devido à dopagem com íons TR^{3+} . Os difratogramas não apresentaram planos de reflexão oriundos de outras fases, como politungstatos de metal alcalino terroso ou de TR, concomitante ao aumento da concentração de dopante. Também não foram observadas as presenças de carbonato de metal alcalino terroso. A ausência dessas fases espúrias indica a incorporação bem sucedida dos íons TR^{3+} na matriz hospedeira, formando uma solução sólida, podendo ser confirmado nas micrografias de EDS evidenciadas adiante.

Ainda que o dopante terra rara seja uma impureza, a fase espúria é tratada como uma contaminação indesejada – o que não é o caso para os íons terras raras deste trabalho.

Ressalta-se que os difratogramas dos sistemas $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$ são semelhantes tanto para o íon Eu^{3+} quanto para o Tb^{3+} , sugerindo que as concentrações de dopagem não afetaram a fase cristalina nem formaram outras fases de segregação.

As amostras com dopagem de 1,0 % de TR (Eu^{3+} e Tb^{3+}) foram calcinadas em diferentes temperaturas (200, 500 e 1000 °C) durante cinco horas, a fim de comparar o efeito da temperatura sobre o tamanho do cristalito do material sintetizado com aquele à temperatura ambiente. Primeiramente, é possível observar que o aumento da temperatura de calcinação de 200 – 1000 °C conduz ao desdobramento do pico em torno de 28° para temperaturas acima de 500 °C mostrando perfis semelhantes ao do padrão CaWO_4 (Figura 4.7). Isto ocorre por consequente aumento da cristalinidade do composto quando calcinado. A calcinação, e o consequente aumento da cristalinidade, permitiram a observação dos planos de reflexão que anteriormente estavam envelopados nos materiais como preparados e a temperatura de 200 °C.

Por fim, os dados de DRX dos materiais $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ preparados a temperatura ambiente apresentam picos mais alargados comparados aos calcinados a temperatura de 200, 500 e 1000 °C. Este resultado sugere que as amostras *como preparadas* têm tamanhos de cristalitos menores em relação às calcinadas (Tabela 4.1 e 4.2), evidenciando que a rota de síntese é altamente eficaz na preparação de nanomateriais. É importante frisar que este método de preparação é economicamente viável quando comparado com os métodos cerâmico, Pechini e combustão por depender de dispêndio de energia (temperaturas altas), ser ambientalmente apropriado e, acima de tudo, apresenta alto rendimento de produtos que são formados instantaneamente. Ademais, o método da coprecipitação é totalmente reprodutível.

Figura 4.6. Difratomogramas de raios X dos materiais luminescentes CaWO₄:TR³⁺ (TR: Eu³⁺ e Tb³⁺) preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente.

Figura 4.7. Difratomogramas de raios X dos materiais CaWO₄:TR³⁺ (TR: Eu³⁺ e Tb³⁺) preparados à temperatura ambiente e calcinados, sintetizados pelo método da coprecipitação.

4.4.2. Difração de raios X dos fósforos SrWO₄:TR³⁺

Os difratogramas de raios X dos materiais SrWO₄:TR³⁺ preparados pelo método da coprecipitação à temperatura ambiente são apresentados na [Figura 4.8](#). Não foi observada segregação de fase com o aumento da concentração devido a diferença de tamanhos de raios iônicos entre Sr²⁺ e TR³⁺ ser próxima de 15 %, obedecendo a *lei Vegard*.

As matrizes SrWO₄ dopadas com 1,0 % de Eu³⁺ e de Tb³⁺ foram calcinadas em diferentes temperaturas (200, 500 e 1000 °C) por cinco horas a fim, também, de analisar o efeito da

temperatura sobre o tamanho do cristalito e comparar as dimensões do cristalito com o do material preparado à temperatura ambiente.

É possível verificar a partir dos difratogramas de raios X (Figura 4.9) dos materiais $\text{SrWO}_4:\text{TR}^{3+}$ preparados a temperatura ambiente que apresentam picos de difração mais alargados comparados aos calcinados a temperatura de 200 – 1000 °C. Semelhante ao sistema contendo o íon Ca^{2+} , indicando que as amostras “*como preparadas*” têm tamanhos de cristalitos menores em relação às calcinadas a temperaturas altas (Tabela 4.1 e 4.2), confirmando que a rota de síntese é bastante eficiente na preparação de nanofósforos.

Figura 4.8. Difratogramas de raios X dos materiais $\text{SrWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}) preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente.

Figura 4.9. Difrátogramas de raios X dos materiais SrWO₄:TR³⁺ (TR: Eu³⁺ e Tb³⁺), preparados à temperatura ambiente e calcinados, sintetizados pelo método da coprecipitação.

4.4.3. Difração de raios X dos fósforos BaWO₄:TR³⁺

Também nos difratogramas de raios X dos materiais BaWO₄:TR³⁺ (Figura 4.10) não foram registrados planos de reflexão referentes a outras fases de segregação ou fases espúrias. Comparando-se os sistemas, é possível verificar que os picos com maior intensidade sofrem um deslocamento para ângulos menores do CaWO₄:TR³⁺ (28,7°) para SrWO₄:TR³⁺ (27,6°) e

$\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ ($26,4^\circ$). Isto ocorre por que o raio iônico do Ca^{2+} ($1,12 \text{ \AA}$) é menor do que os raios do Sr^{2+} ($1,26 \text{ \AA}$) e do Ba^{2+} ($1,42 \text{ \AA}$) [19].

Figura 4.10. Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente.

Os difratogramas de raios X das amostras de $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ calcinadas a diferentes temperaturas (Figura 4.11) diferentemente dos dados de raios X de $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ $\text{SrWO}_4:\text{TR}^{3+}$ não apresenta alargamento dos picos de difração. Por outro lado, é verificado um aumento de intensidade do pico de indexação (0 0 4) decorrente do aumento de temperatura, sugerindo mudança ou segregação de fase, que será estudada posteriormente.

Neste trabalho, os materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ sintetizados pelo método da coprecipitação apresentam as vantagens de serem bastante cristalinos, alto rendimento e apresenta baixa

absorção de CO₂ do ar atmosférico, quando comparado ao sistema preparado pelos métodos de combustão e o Pechini [2],[21].

Figura 4.11. Difratogramas de raios X dos materiais BaWO₄:TR³⁺ (TR: Eu³⁺, Tb³⁺), preparados à temperatura ambiente e calcinados, sintetizados pelo método da coprecipitação.

4.5. Cálculo do tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito foi calculado pela largura à meia altura – (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) dos picos usando a fórmula de Scherrer [19] (Equação 4.3). Os ângulos 2θ utilizados foram: 28,7° (CaWO₄), 27,6° (SrWO₄) e 26,4° (BaWO₄), (hkl: 112).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

O alargamento das reflexões atribuídas ao difratômetro foi subtraído da largura a meia altura da amostra β_s usando a largura a meia altura da reflexão em $31,7^\circ$ do NaCl monocristalino como referência β_r (Equação 4.4).

$$\beta^2 = \beta_s^2 - \beta_r^2 \quad (4.4)$$

A relação entre o íon alcalino terroso e o tamanho do cristalito é mostrada na Tabela 4.1. A média do tamanho do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1 % está em torno de 15 nm, não havendo diferenças significativas com o aumento da concentração de dopantes. É interessante notar que há um aumento do tamanho de cristalito proporcional ao aumento do raio iônico do cátion alcalino terroso. É importante ressaltar os sistemas $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 0,1 % (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), cujos valores de tamanho do cristalito são 10, 21 e 61 nm, respectivamente (Tabela 4.1). Nesta série, o raio iônico dos metais alcalinos terrosos é crescente, refletindo no tamanho do cristalito: $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

Tabela 4.1. Tamanho médio de cristalito (nm) dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$, preparados pelo método da coprecipitação, à temperatura ambiente, calculados pela fórmula de Scherrer.

M	$\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X %			$\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X %		
	0,1 %	5,0 %	10,0 %	0,1 %	5,0 %	10,0 %
Ca^{2+}	15	11	14	10	12	12
Sr^{2+}	18	20	21	21	17	24
Ba^{2+}	44	45	48	61	49	61

A Tabela 4.2 mostra o tamanho dos cristalitos dos materiais calcinados às temperaturas de 200, 500 e 1000 °C por 5 horas. É possível verificar que a calcinação acarreta no aumento do tamanho do cristalito dos fósforos. Esta evidência pode ser comprovada pelos difratogramas de raios X da Figura 4.7, a qual mostra um estreitamento dos picos de difração

proporcional ao aumento das temperaturas de calcinação. O aumento do tamanho do cristalito é devido à sinterização do material que ocorre em altas temperaturas (Tabela 4.2). O aumento da concentração de íon dopante (no intervalo de 0,1 a 10 mol-%) interfere muito pouco no tamanho médio do cristalito. Conforme a Tabela 4.1, o tamanho médio de cristalito para os sistemas MWO_4 permanece quase constante de acordo com o aumento da concentração de dopagem, tanto para Eu^{3+} quanto para Tb^{3+} .

Tabela 4.2. Tamanho médio de cristalito (nm) dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ 1,0 %, preparados pelo método da coprecipitação, calcinados às temperaturas 200, 500 e 1000 °C, calculados pela fórmula de Scherrer.

M	$\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 1,0 %			$\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 1,0 %		
	200 °C	500 °C	1000 °C	200 °C	500 °C	1000 °C
Ca^{2+}	12	63	80	11	73	74
Sr^{2+}	14	66	66	18	58	72
Ba^{2+}	37	59	67	36	61	67

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$

As micrografias dos materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}); (TR: Eu^{3+} , Tb^{3+}) preparados pelos método da coprecipitação foram obtidas com os materiais depositados sobre o porta amostra de carbono sem dispersão prévia da amostra (Figura 4.12 a-c). As imagens da matriz CaWO_4 sem a presença de dopante (Figura 4.12 a) mostram a presença de grãos com tamanho da ordem de micrômetros. Esses grãos são compostos por aglomerados de partículas de tamanho menor.

Figura 4.12. Micrografias dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ a) branco b) Eu^{3+} 5,0 % c) Tb^{3+} 5,0 % preparados pelo método da coprecipitação à temperatura ambiente com aumentos de a) 1000x, b) 15000x e c) 20000x.

As micrografias dos sistemas $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Eu 10 %) (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), foram obtidas com os materiais depositados diretamente sobre os porta amostra de carbono com dispersão prévia em clorofórmio (Figuras 4.13 a-c). A Figura 4.13 (a) mostra as dimensões de uma esfera dispersa do $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %. Comparando-se o sistema CaWO_4 não dopado (Figura 4.12 a) com o material dopado com 10 % de Eu^{3+} (Figura 4.13 a), é possível inferir que o aumento da dopagem de Eu^{3+} influencia na formação dos aglomerados, observando-se algumas formações no formato de micro agulhas na superfície da esfera. E isto é ausente nas esferas do material não dopado.

Observa-se, também, que o sistema $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % (Figura 4.13 b) apresenta uma esfera disforme devido à alta concentração de dopagem do íon Eu^{3+} . Já no material $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % (Figura 4.13 c) observa-se uma formação de duplo cone, de acordo com o trabalho de Wang *et. al.* [8]. Este fenômeno provavelmente ocorre devido às distorções na rede cristalina relacionadas à presença do Ba^{2+} na matriz BaWO_4 , uma vez que o raio iônico do Ba^{2+} (1,42 Å; NC: 8) é o maior da série $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

Figura 4.13. Micrografias dos materiais $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % a) M: Ca^{2+} b) M: Sr^{2+} c) M: Ba^{2+} preparados pelo método da coprecipitação à temperatura ambiente com aumentos de a) 20000x, b) 20000x e c) 3000x.

4.6.2. Energia dispersiva de raios X (EDS)

A técnica de energia dispersiva de raios X (EDS) se baseia no princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E=h\cdot\nu$ onde “h” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é relativamente rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda referente a diferentes elementos de modo simultâneo. A zona analisada é, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe irradiado. Se a análise for em modo de varredura (formação de uma imagem), então o diagnóstico será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (*spot*), área ou linha selecionada na imagem [22].

A energia dispersiva de raios X, usando uma aceleração de voltagem de 10 kV e exposição de 15 min, foi utilizada a fim de se analisar a dispersão dos íons dopantes na

matriz. Os resultados sugeriram a incorporação bem sucedida e boa dispersão do íon Eu^{3+} nas matrizes CaWO_4 , como indicado na Figura 4.14.

Figura 4.14. Micrografias de EDS do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, com 10 kV e exposição de 15 min, em que A: $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.

Observa-se que há maior incidência de íons Ca^{2+} do que de íons Eu^{3+} , isto por que a matriz conta com dopagem de 10 % (em mol) de íon TR^{3+} , e os elementos tungstênio e oxigênio estão visualmente em quantidade majoritária, uma vez que fazem parte do íon $[\text{WO}_4]^{2-}$.

O mesmo efeito é observado no material $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % (Figura 4.15). Mesmo com baixa dopagem, é possível observar a dispersão de íon Eu^{3+} e alta intensidade luminescente do material. Efeitos semelhantes decorrentes da dopagem de Eu^{3+} podem ser observados no material $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, Apêndice A.22.

Figura 4.15. Micrografias de EDS do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, com 10 kV e exposição de 15 min, em que A: $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.

4.7. Espectroscopia de Absorção de raios X

4.7.1. Espectroscopia de Absorção de raios X dos materiais $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$

A espectroscopia de absorção de raios X se baseia no efeito fotoelétrico por raios X, onde um elemento libera um elétron de um orbital interno (ex: orbital 1s) após absorver um fóton de energia na região dos raios X. Esta absorção ocorre se a energia do fóton incidente for transferida para um elétron fortemente ligado ao átomo (geralmente os elétrons mais internos).

A região da borda de absorção é chamada de Estrutura de alta resolução da borda de absorção – XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Nessa região espectral, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, sendo mais sensível a detalhes da estrutura eletrônica do átomo e fornece informações importantes sobre o estado de oxidação do elemento [23]. A técnica de XANES é, portanto, uma sonda espectroscópica importante para o estudo de íons com diferentes estados de oxidação.

Para obter informações sobre os estados de oxidação dos íons dopantes Eu^{3+} e Tb^{3+} , os espectros de absorção de raios X dos materiais $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$ foram registrados em temperatura ambiente na linha de luz XAFS 2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [24] em Campinas-SP, Brasil. Os espectros foram obtidos na região da borda L_{III} dos íons TR^{3+} [25]. O intervalo espectral estudado nas medidas variou de -100 a 100 eV, sendo que o tempo total de cada medida foi de 20 min.

Geralmente, os espectros de absorção XANES do íon európio trivalente (Eu^{3+}) exibem somente uma banda de absorção centrada em torno de 6990 eV atribuída ao estado final $2p^4 f^6 5d^*$ (Eu^{3+}). Isto evidencia a presença apenas do íon Eu^{3+} . É importante ressaltar que $2p$ denota um buraco na camada 2p e $5d^*$ denota um elétron excitado na banda 5d [26]-[28].

Os espectros XANES de $\text{MWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) sem tratamento térmico e a temperatura de 200 °C exibem apenas um pico de absorção (~6990 eV) característico do íon

europio no estado trivalente, indicando que não existe a presença do íon európio no estado divalente (Figuras 4.16 (a) e 4.16 (b)).

Figura 4.16. Espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) registrados na borda L_{III} do európio dos materiais “como preparado” (a) e calcinados a 200 °C (b). O padrão Eu_2O_3 apresenta o íon európio com estado de oxidação trivalente.

Também, os materiais $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) preparados à temperatura ambiente e calcinados a 200 °C (Figuras 4.17 (a) e 4.17 (b)) apresentaram para íon térbio somente o estado de oxidação trivalente. Isto indica que este fósforo no intervalo de temperatura entre 25 °C (temperatura ambiente) até 200 °C não apresentou outro estado de oxidação para o íon térbio além do trivalente.

Por outro lado, quando os sistemas CaWO_4 e BaWO_4 são calcinados a temperaturas mais altas (500 °C), exibem o térbio na forma tetravalente (Tb^{IV}) que apresenta menor raio iônico (NC: 8; 0,88 Å) do que os íons Ca^{2+} (NC: 8; 1,12 Å), Ba^{2+} (NC: 8; 1,42 Å) e Tb^{3+} (NC: 8; 1,04 Å) [19].

Os espectros dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 1,0 % calcinados a 500 °C (Figura 4.18 a) exibem dois picos característicos centrados em 7520 e 7528 eV [28]. Portanto, verifica-se que existe oxidação do íon Tb^{3+} para Tb^{IV} , acarretando numa mistura $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{\text{IV}}$ devido à ação oxidante da matriz e/ou do ar atmosférico durante a calcinação de 500 °C. Estes dados estão consistentes com aqueles obtidos por Hölsä *et. al.* [28] que observou a diferença de energia de 8 eV entre Tb^{3+} para Tb^{IV} nos espectros absorção de raios X.

Figura 4.17. Espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) registrados na borda L_{III} do térbio dos materiais “como preparado” (a) e calcinados a 200 °C (b). O padrão Tb_4O_7 apresenta o íon térbio com estados de oxidação trivalente e tetravalente.

Os espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) calcinados à 1000 °C (Figura 4.18 b) registradas de 7470 a 7650 eV, indicaram apenas a presença de íons Tb trivalentes. Neste caso, pode ocorrer a redução do Tb^{IV} para Tb^{3+} em razão de temperaturas mais altas, como observado na redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} na matriz BaAl_2O_4 [29] e na redução de Ce^{IV} para Ce^{3+} em $\text{Ca}_{0.50}\text{Ce}_{0.50}\text{O}_{1.5}$ [30].

Figura 4.18. Espectros de absorção de raios X na região XANES dos fósforos MWO₄:Tb³⁺ M: Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺) registrados na borda L_{III} do térbio preparados pelo método da coprecipitação, calcinados à temperatura de 500 °C (a) e 1000 °C (b). O padrão Tb₄O₇ apresenta o íon térbio com estados de oxidação trivalente e tetravalente.

Referências

- [1] TEOTÔNIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [2] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, G.E.S. Photoluminescence behavior of the Sm^{3+} and Tb^{3+} ions doped Into the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix prepared by the Pechini and ceramic methods, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 6, p. 890-896, 2004.
- [3] BURCHAM, L.J.; WACHS, I.E. Vibrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO_4) units in $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. *Spectrochim. Acta Part A*. v. 54, n. 10, p. 1355-1368, 1998.
- [4] TARTE, P.; LIEQEOIS-DUYCKAERSTS, M. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds – I. New infrared data and assignments for the scheelite-type compounds $\text{X}^{\text{II}}\text{MoO}_4$ and $\text{X}^{\text{II}}\text{WO}_4$. *SPECTROCHIMICA ACTA*. v. 28A, n. 11, p. 2029-2036, 1972.
- [5] CAVALLI, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P. Luminescence dynamics in Tb^{3+} - doped CaWO_4 and CaMoO_4 crystals, *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 11, p. 4916-4921, 2010.
- [6] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE = La and Gd) produced using the Pechini method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1/2, p. 401-407, 2003.
- [7] LEI, F.; YAN, B. $\text{CaMO}_4\text{:RE}^{3+}$ (M = W, Mo; RE = Eu, Tb) submicro-phosphors. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 4, p. 855-862, 2008.

- [8] WANG, X.; XU H.; WANG H.; YAN H. Morphology-controlled BaWO₄ powders via a template-free precipitation technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 284, n 1/2, p. 254-261, 2005.
- [9] DAVOLOS, M.R.; FELICIANO, S.; PIRES, A.M.; MARQUES, R.F.C.; JAFELICCI, M.Jr. Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1/2, p. 268- 272, 2003.
- [10] BARROS, B.S.; LIMA, A.C.; SILVA, Z.R.; MELO, D.M.A.; ALVES-Jr, S. Synthesis and photoluminescent behavior of Eu³⁺-doped alkaline-earth tungstates, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, n. 5, p. 635-640, 2012.
- [11] KRÖGER, F.A.; VINK, H.J. In: Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, Germany 1956. *Proceedings of International Colloquium*. Nova Iorque: Interscience Publishers, 1958, p. 17.
- [12] CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. *Materials science and engineering: an introduction*. EUA: John Wiley & Sons, 2010, 885p.
- [13] RODRIGUES, L.C.V. *Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras*. São Paulo, 2012. 207p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [14] VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v.5, n.1, p. 17-26, 1921.
- [15] CHEN, S.-J.; LI, J.; CHEN X.-T.; HONG J.-M.; XUE Z.; YOU X.-Z. Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO₄ nanoparticles. *Journal of Crystal Growth*, v. 253, n. 1/4, p. 361-365, 2003.
- [16] CAMPOS, A.B.; SIMÕES A.Z.; LONGO E.; VARELA J.A.; LONGO V.M.; FIGUEIREDO A. T. Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence

- emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 5, p. 051923, 2007.
- [17] ZHAI R.; WANG H.; YAN H.; YOSHIMURA M., Preparation of crystalline CaWO_4 thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, v. 289, n. 2, p. 647-651, 2006.
- [18] WANG L.S.; LIU X.M.; QUAN Z.W.; KONG D.Y.; YANG J.; LIN J. Luminescence properties of $\text{Y}_{0.9-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($0 \leq x \leq 0.9$) phosphors prepared by spray pyrolysis process. *Journal of Luminescence*, v. 122-123, p. 36-39, 2007.
- [19] SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v.32, n.SEP1, p. 751-767, 1976.
- [20] THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA – ICDD. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS*. Entradas: 41-1431(CaWO_4), 8 -0490 (SrWO_4), 43-0646 (BaWO_4), 1997.
- [21] KODAIRA, C.A. *Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras*. São Paulo, 2004, 156p. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [22] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York: Plenum Press, 2003, 586 p.
- [23] BUNKER, G., *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 2010, p. 260.
- [24] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XAFS 2. Disponível em: <http://lnls.cnpem.br/xafs/beamlines/xafs2/>. Acesso em: 02/03/2013.

- [25] THOMPSON, A.C., ed. *X-ray data booklet*. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory - University of California, 2009. 176 p.
- [26] 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.
- [27] DORENBOS, P. Systematic behavior in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.15, n.49, p.8417-8434, 2003.
- [28] 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.
- [29] RODRIGUES, L.C.V.; Stefani, R.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Lastusaari, M.; Laamanen, T.; Malkamäki, M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$, *Journal of Solid State Chemistry*, v.183, n.10, p.2365-2371, 2010.
- [30] LINGANISO, L.Z.; JACOBS, G.; AZZAM, K.G.; GRAHAM, U.M.; DAVIS, B.H.; CRONAUER, D.C.; KROPF, A.J.; MARSHALL, C.L. Low-temperature water–gas shift: strategy to lower Pt loading by doping ceria with Ca^{2+} improves formate mobility/WGS rate by increasing surface O-mobility, *Applied Catalysis A: General*, v. 394, n. 1/2, p.105-116, 2011.

Capítulo 5

Investigação da Fotoluminescência

5.1. ESPECTRO ELETRÔNICO

A espectroscopia óptica é uma ferramenta eficiente para estudar a estrutura eletrônica de um íon metálico opticamente ativo e, conseqüentemente, para estudar as interações entre um íon central e sua vizinhança química [1]. A maioria dos íons TR^{3+} absorve radiação eletromagnética, particularmente na região espectral do UV–visível. As propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+} vêm despertando grande interesse, desde a publicação do trabalho de Van Vleck em 1937 [2], onde foi evidenciado que as bandas finas nos espectros eletrônicos dos compostos de TR^{3+} são oriundas de transições intraconfiguracionais 4f-4f [3].

A regra de Laporte proíbe transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade, por exemplo, as transições 4f-4f para o íon livre ($\Delta\ell = 0$). Contudo, essa regra pode ser relaxada quando o sistema atômico (íon terra rara) encontra-se na presença de um campo ligante cuja simetria pontual não apresenta centro de inversão. Isso ocorre porque, nesse caso, a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d$) pelas componentes ímpares do campo ligante, sendo as transições 4f-4f permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [4]. Como as emissões 4f-4f são proibidas, o tempo de decaimento é maior. E por este fato, o tempo de vida de emissão das transições 4f é consideravelmente elevado (da ordem de ms).

Portanto, as transições 4f-4f ganham maior intensidade através da mistura dos estados eletrônicos mais elevados (incluindo os estados *d*) de paridade diferente. Isto ocorre tanto por intermédio dos efeitos do campo ligante de baixa simetria (sem centro de inversão) quanto por meio de vibrações moleculares assimétricas que momentaneamente destroem qualquer centro de simetria – conhecido por acoplamento vibrônico.

Nem todos os íons lantanídeos apresentam transições 4f-4f, a isto incluem-se os elementos La^{3+} e Lu^{3+} com configuração f^0 e f^{14} , respectivamente. Transições entre o $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ são vistas no caso do íon Ce^{3+} como uma banda larga na região do infravermelho, em

torno de 2000 cm^{-1} . Os íons Ce^{3+} e Yb^{3+} – dependendo da matriz em que se encontram – originam transições largas $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d^1$ (como de fato ocorrem em alguns íons terras raras). Ao passo que alguns íons terras raras apresentam cor em solução aquosa, há alguns íons que são incolores em solução, conforme apresentado na [Tabela 5.1](#).

Os espectros eletrônicos de compostos de terras raras apresentam transições bastante finas, em oposição àquelas dos metais de transição *d*, e os desdobramentos de campos ligantes podem ser tratadas como uma perturbação dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon livre. Outra consequência do pequeno desdobramento do campo cristalino é devido ao caráter atômico das transições *4f*, apresentando bandas de absorção e emissão bastante estreitas [\[5\]](#).

Tabela 5.1. Cores dos íons TR^{3+} em soluções aquosas [\[3\]](#).

TR^{3+}	$4f^n$	Cor apresentada
La^{3+}	$4f^0$	incolor
Ce^{3+}	$4f^1$	incolor
Pr^{3+}	$4f^2$	verde
Nd^{3+}	$4f^3$	violeta
Pm^{3+}	$4f^4$	rosa
Sm^{3+}	$4f^5$	amarelo pálido
Eu^{3+}	$4f^6$	incolor
Gd^{3+}	$4f^7$	incolor
Tb^{3+}	$4f^8$	incolor
Dy^{3+}	$4f^9$	amarelo pálido
Ho^{3+}	$4f^{10}$	amarelo
Er^{3+}	$4f^{11}$	rosa
Tm^{3+}	$4f^{12}$	verde pálido
Yb^{3+}	$4f^{13}$	incolor
Lu^{3+}	$4f^{14}$	incolor

5.2. Transições hipersensíveis

Ao contrário dos metais de transição *d*, as transições no espectro eletrônico dos sistemas e compostos contendo íons lantanídeos muitas vezes auxiliam as interpretações, uma vez que as bandas das transições 4f-4f são finas. Os elétrons mais externos 5s e 5p protegem os elétrons 4f pelo campo eletrostático [4],[6],[7].

Algumas transições são hipersensíveis a alterações na simetria e na força do campo ligante e como resultado disso, eles exibem deslocamentos das bandas de absorção, usualmente para comprimentos de onda maior, bem como a divisão de banda e variação de intensidade. Esta é uma característica marcante para Ho^{3+} , Er^{3+} e particularmente para as transições do íon Nd^{3+} $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$ [3].

5.3. Estudo da Fotoluminescência na região do UV-Vis

Quando um íon TR^{3+} é inserido em um ambiente químico, a simetria esférica e sua estrutura eletrônica são destruídas e a degenerescência $(2J + 1)$ dos seus níveis espectroscópicos é parcialmente elevada, dependendo da simetria dos íons metálicos [6]. O Hamiltoniano resultante é bastante complexo, de modo que um conceito simplificado foi apresentado por H. Bethe [8] em 1930: os ligantes são substituídos por cargas pontuais (negativas) gerando um campo eletrostático que, por sua vez, interage com os elétrons 4f, gerando um campo ligante (campo cristalino, ou Stark) desdobrando os níveis espectroscópicos. A multiplicidade e o número de termos das propriedades eletrônicas dos íons TR^{3+} livres estão listados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Propriedades eletrônicas dos íons TR^{3+} livres, adaptado de [3][9].

f^n		Multiplicidade	Nº de termos	Nº de níveis	Estado Fundamental	
f^0	f^{14}	1	1	1	$^1\text{S}_0$	$^1\text{S}_0$
f^1	f^{13}	14	1	2	$^2\text{F}_{5/2}$	$^2\text{F}_{7/2}$
f^2	f^{12}	91	7	13	$^3\text{H}_4$	$^3\text{H}_6$
f^3	f^{11}	364	17	41	$^4\text{I}_{9/2}$	$^4\text{I}_{15/2}$
f^4	f^{10}	1001	47	107	$^5\text{I}_4$	$^5\text{I}_8$
f^5	f^9	2002	73	198	$^6\text{H}_{5/2}$	$^6\text{H}_{15/2}$
f^6	f^8	3003	119	295	$^7\text{F}_0$	$^7\text{F}_6$
f^7		3432	119	327	$^8\text{S}_{7/2}$	

* A primeira coluna se refere a f^{1-7} e a segunda coluna a f^{8-14} .

5.3.1. Espectro de absorção

Existem três tipos de transições eletrônicas envolvendo os íons lantanídeos: as transições *intraconfiguracionais* 4f-4f, as transições *interconfiguracionais* 4f-5d, e transferências de carga (metal-ligante, MLCT ou ligante-metal, LMCT). Nem todas as transições são permitidas, no entanto, quando o íon lantanídeo encontra-se sob a influência de um campo ligante, interações permitem a mistura de estados eletrônicos de paridade oposta, que de alguma forma relaxa as regras de seleção e a transição torna-se parcialmente permitida, que é a chamada de transição de dipolo elétrico forçado.

As transições 4f-4f são permitidas por dipolo magnético, mas a sua intensidade é fraca. No entanto, muitas vezes elas têm intensidade da mesma ordem de grandeza que as transições de dipolo elétrico forçado. Transições quadripolos também são de paridade permitida, mas são muito mais fracas do que as transições de dipolo magnético, de modo que elas normalmente não são observadas. Algumas transições de dipolo elétrico forçado são altamente sensíveis a pequenas variações do ambiente do íon TR^{3+} e são chamadas de transições hipersensíveis, representadas na Tabela 5.3 [3].

Em adição à regra de seleção de paridade outras regras são efetivas, por exemplo, a regra de seleção de spin ($\Delta S = 0$) não necessita de nenhuma mudança de spin para os mecanismos: ΔL e ΔJ . As regras de seleção nem sempre são frutíferas na realidade (em particular às funções de onda 4f que não são completamente puras), tanto que os termos “proibidos” e “permitidos” para as transições não são obedecidas em sua totalidade.

Tabela 5.3. Transições hipersensíveis observadas experimentalmente para os íons TR^{3+} nos espectros ópticos. Energias / comprimentos de onda são aproximados. Adaptado de [3].

TR	Transição	λ/nm
Pr	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	1920
Nd	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}^{\text{a}}$	578
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2}$	806
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^3\text{K}_{13/2}$	521
Sm	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{1/2}, ^4\text{F}_{3/2}$	1560
Eu	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	465
	$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$	535
	$^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	614
Gd	$^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}, ^6\text{P}_{7/2}$	308
Tb	- ^b	-
Dy	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	1300
	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2}$	427
Ho	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_6$	361
	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$	452
Er	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	379
	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	521
Tm	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$	469
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	787
	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$	1695

^a A transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ está sobreposta com a $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$. ^b Não apresenta transição hipersensível. A transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ mostra algumas vezes uma pseudo-hipersensibilidade induzida pelo ligante.

5.3.2. Espectro de emissão

Com exceção dos íons La^{3+} e Lu^{3+} , todos dos íons lantanídeos apresentam propriedades luminescentes e suas linhas de emissão f-f cobrem toda a faixa espectral, da região do UV (Gd^{3+}) até o visível (por exemplo, Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) e infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}). Alguns íons TR^{3+} apresentam o fenômeno de fluorescência ($\Delta S = 0$) e outros são fosforescentes ($\Delta S \neq 0$) e alguns apresentam ambas características.

As linhas de emissão f-f são finas devido à blindagem efetiva das subcamadas $5s^25p^6$. Uma vez que os orbitais 4f não participam integralmente desta ligação (a covalência de uma ligação ligante- TR^{3+} está em sua maioria em torno de 5 a 7 %). Assim, as distâncias internucleares permanecem quase a mesma em estado excitado, que gera bandas finas e deslocamento de Stokes muito pequeno ([Figura 5.1](#)). Uma situação diferente é observada em moléculas orgânicas nas quais a excitação frequentemente leva a um aumento das ligações químicas, resultando em grande deslocamento Stokes, como mostrado na [Figura 5.1](#).

Figura 5.1. Diagrama de coordenadas para a emissão de um cromóforo orgânico (esquerda) e de um íon terra rara (direita), adaptado de [3].

5.4. Transições de Dipolo elétrico forçado: Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt foi estabelecida dentro do sistema do conceito de campo cristalino e providencia um modelo para reprodução das intensidades das transições f-f, tanto para sólidos quanto para soluções. Considera-se somente a configuração eletrônica $4f^N$, as interações interconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ são negligenciadas. Por outro lado, o acoplamento spin-órbita é tratado como um acoplamento intermediário. O dipolo elétrico forçado numa transição f-f entre os estados Ψ e Ψ' é dado pela [Equação 2](#):

$$D_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6}^n \Omega_{\lambda} |\langle \Psi || U^{\lambda} || \Psi' \rangle|^2 \quad (2)$$

Em que e é a carga elétrica do elétron, Ψ e Ψ' são funções intermediárias acopladas $f^n[SL]J$, U^{λ} são formas tensoriais irredutíveis do operador dipolo elétrico, e Ω_{λ} são os parâmetros de intensidades fenomenológicos Judd-Ofelt, expressos em cm^2 . As expressões entre colchetes na [Equação \(2\)](#) são elementos da matriz duplamente reduzidos e adimensionais, insensíveis ao ambiente de íons metálicos e encontra-se disponibilizados no trabalho de Carnall *et al.* [10]. O tratamento matemático da mistura de paridades pela perturbação do campo cristalino conduz às regras de seleção para as transições f-f, devidamente reproduzidas na [Tabela 5.4](#).

Tabela 5.4. Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f das terras raras [6].

Operador	Paridade	ΔS	ΔL	ΔJ ¹
Dipolo elétrico	oposta	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6, se J ou J' = 0)
Dipolo magnético	igual	0	0	0, ± 1
Quadripolo elétrico	igual	0	0, ± 1 , ± 2	0, ± 1 , ± 2

¹ As transições de J = 0 para J' = 0 são sempre proibidas

Os parâmetros de intensidades Ω_{λ} são determinados por ajustes da [Equação 2](#) para os valores experimentais definidos, usando elementos de matriz reduzido. No caso do íon Eu^{3+} o

procedimento é menos complexo, uma vez que Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 podem ser determinados diretamente das transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, respectivamente. O estudo das intensidades e desdobramentos das transições obtidas dos espectros de absorção e emissão dos compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} (Tabelas 5.4-5.6) em particular, podem dar uma ideia da informação sobre o ambiente químico em torno do íon terra rara.

As transições para o íon Eu^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ são predominantemente de dipolo elétrico forçado para valores de J par, e dipolo magnético para valores de J ímpar.

Tabela 5.5. Características das transições luminescentes ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu^{3+} [6].

J	Transição 4f	Região / nm	Intensidade	Característica
0	Dipolo elétrico	577-581	Muito fraca	Proibida
1	Dipolo magnético	585-600	Forte	Intensidade independente de ambiente químico
2	Dipolo elétrico	614-625	Muito fraca a muito forte	Ausente se o composto tem centro de inversão; hipersensível
3	Dipolo elétrico	640-655	Muito fraca	Proibida
4	Dipolo elétrico	680-710	Média a forte	Sensível ao ambiente

Tabela 5.6. Características das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Tb^{3+} [6].

J	Região / nm	Intensidade	Comentários
6	480-505	Média a forte	Sensível ao ambiente
5	535-555	Forte a muito forte	Mais evidente
4	580-600	Média a forte	Sensível ao ambiente
3	614-625	Média	-
2	640-655	Fraca	Sensível ao ambiente

5.5. Transições de transferência de carga (TC) e interconfiguracionais 4f–5d

A promoção de um elétron 4f para o subnível 5d é de paridade permitida, essas transições são muito mais intensas do que as transições f-f e sua energia é bastante dependente do ambiente químico do íon metálico. Isto ocorre pois os orbitais 5d são mais externos e interagem diretamente com os orbitais dos ligantes [3]. Normalmente as transições 4f-5d estão localizadas em mais alta energia, porém as mais observadas são dos íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} devido estarem localizadas em energias mais baixas.

As transições de transferência de carga, tanto LMCT (*ligand-metal charge transfer*) quanto MLCT (*metal-ligand charge transfer*), são permitidas e também tem altas energias. Somente as transições LMCT do Eu^{3+} e Yb^{3+} (provavelmente Sm^{3+} e Tm^{3+}) são usualmente observados, ao contrário dos íons de metais de transição “d”, para os quais esse tipo de transição é mais generalizado [3].

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^6$) têm sido extensivamente estudados por apresentarem luminescência eficiente de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor.

Os espectros exibidos pelos fósforos dopados com o íon Eu^{3+} apresentam principalmente bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros de alguns tipos de compostos. Como pode ser observado, o principal nível emissor $^5\text{D}_0$ é não degenerado e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico [6],[11]. Portanto, o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ é dado pela regra de $(2J+1)$ componentes para sistema de baixa simetria. Por outro lado, o estado emissor do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$) apresenta uma degenerescência igual

a 9. O número de bandas associado a cada transição depende da simetria pontual ao redor do íon TR^{3+} e pode ser determinada aplicando a teoria de grupos [6].

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo-elétrico forçado e dipolo-magnético. No entanto, a primeira regra pode ser relaxada pelo campo ligante conduzindo aos efeitos de misturas dos J. A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ tem sido caracterizada como sendo, principalmente, devido à mistura do estado $^7\text{F}_2$ dentro do estado $^7\text{F}_0$, e essa mistura é expressa em termos do parâmetro R_{02} , definido como a razão entre as intensidades das bandas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Por outro lado, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida somente por dipolo magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico nas vizinhanças do íon Eu^{3+} , por conseguinte, essa transição tem sido tomada como uma referência interna [12].

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ são permitidas por dipolo elétrico forçado, sendo que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~614 nm), hipersensível ao ambiente químico do íon central, é dominante em compostos não-centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico. Uma vez que as bandas de emissão do íon Eu^{3+} na região do visível são de interpretação acessível devido à estrutura dos seus níveis de energia, este íon tem sido utilizado como sonda espectroscópica na obtenção de valiosas informações em sistemas, tais como: i) a determinação do número de ambientes químicos ao redor do íon Eu^{3+} [13].

5.6. Investigação da fotoluminescência dos fósforos $\text{MWO}_4\text{:TR}^{3+}$

Um dos materiais cerâmicos mais estudados como matriz hospedeira para fósforos é tungstato de cálcio (CaWO_4) que apresenta emissão azul. É considerado como um composto protótipo da scheelita com uma semelhança estrutural de muitos materiais como: CaMoO_4 , PbMoO_4 , PbWO_4 , YLiF_4 , TbVO_4 e DyVO_4 . A procura crescente de fósforo de alto desempenho tem renovado o interesse por este tipo de material luminescente que apresenta mais de um século de história. Os avanços constantes das propriedades fotoluminescentes dos fósforos baseados na scheelita tornaram-se um dos principais focos na ciência dos materiais luminescentes [14].

A matriz SrWO_4 apresenta bandas de emissão nas regiões espectrais do azul ou do verde, a temperatura ambiente. Este material é muito atrativo para o desenvolvimento de novos dispositivos electro-ópticos [15].

As propriedades luminescentes da matriz BaWO_4 foram investigadas no passado, no entanto, as amostras utilizadas foram pós sinterizados ou nanocristalitos preparados por métodos diferentes de coprecipitação. As propriedades fotoluminescentes são diferentes daquelas dos materiais similares CaWO_4 e SrWO_4 . Apesar do BaWO_4 não apresentar luminescência intensa, gera grande interesse no segmento de laser verde. Além da presença de banda de emissão verde ser observada para todas as outras matrizes de tungstatos com estrutura scheelita é também observada uma banda de emissão na região UV [15]-[16].

5.6.1. Comportamento espectroscópico do sistema $\text{MWO}_4\text{:Gd}^{3+}$

Nas duas últimas décadas, o estudo com sistemas contendo o íon gadolínio trivalente vem crescendo significativamente devido a sua grande importância nas investigações espectroscópicas. Em particular, para obter informações sobre os estados tripleto (T) dos

ligantes em complexos de európio e térbio trivalentes, por apresentarem grande semelhança nos raios iônicos das terras raras, “mimetizando” o ambiente químico em torno do íon TR^{3+} . Neste trabalho, a função do íon Gd^{3+} dopado na matriz MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}$, Ba^{2+} e Sr^{2+}) é determinar as bandas das transições de transferência de carga ligante metal $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ e $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{TR}^{3+}$ (LMCT) para as matrizes de tungstatos e dos sistemas dopados com íons terras raras, respectivamente.

Esta característica espectroscópica importante do íon Gd^{3+} se deve ao fato que a estrutura dos níveis de energia do íon Gd^{3+} apresentar uma grande diferença de energia entre o estado fundamental ($^8\text{S}_{7/2}$) [17] e o estado excitado de menor energia $^6\text{P}_{7/2}$ em torno de 32000 cm^{-1} . Considerando que, qualquer banda de absorção ou emissão observadas na região espectral acima de 320 nm, em sistemas contendo o íon gadolínio, não são oriundas de transições intraconfiguracionais $4f^7$ do íon Gd^{3+} . Portanto, o uso desse íon como dopante permitirá a investigação de transições como, por exemplo: $4f-4f$ de outro íons TR^{3+} , interconfiguracionais $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ do íon Eu^{2+} , bandas de transferência de carga ligante metal $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{TR}^{3+}$ (LMCT) e também de bandas das matrizes localizadas acima de 320 nm.

Os espectros de excitação e de emissão do composto de $\text{CaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ registrados a temperatura ambiente (300 K) mostrados na Figura 5.2. É observada uma banda de absorção larga atribuída a bandas de transferência de carga ligante metal $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ da unidade WO_4 com baricentro $\sim 36940 \text{ cm}^{-1}$ (270,7 nm).

Também foram registrados os espectros de excitação dos compostos $\text{SrWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.3) e $\text{BaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.4) que apresentaram bandas de absorção intensas e largas com baricentros em torno de 36791 cm^{-1} (271,8 nm) e 36650 cm^{-1} (272,8 nm), respectivamente. As transições também são oriundas das bandas de transferência de carga ligante metal $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ da unidade WO_4 com máximos em torno de 270 nm. Com base nos dados espectrais de absorção note-se um deslocamento das bandas LMCT para a

região do vermelho de $36940 > 36791 > 36650 \text{ cm}^{-1}$ em função do aumento do raio iônico (NC: 8) do Ca^{2+} (1,12 Å), Sr^{2+} (1,26 Å) e Ba^{2+} (1,42 Å).

Figura 5.2. Espectros de excitação $\lambda_{\text{em}}: 500 \text{ nm}$ (esquerda) e emissão $\lambda_{\text{exc}}: 270 \text{ nm}$ (direita) do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 5,0 %, registrados à temperatura ambiente.

Vale ressaltar que nos espectros de excitação das amostras $\text{CaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.2) $\text{SrWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.3) e $\text{BaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.4) não foram observadas linhas finas de baixa intensidade provenientes das transições intraconfiguracionais $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$ ($\sim 275 \text{ nm}$) e $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ ($\sim 310 \text{ nm}$) do íon Gd^{3+} .

Figura 5.3. Espectros de excitação $\lambda_{\text{em}}: 500 \text{ nm}$ (esquerda) e emissão $\lambda_{\text{exc}}: 270 \text{ nm}$ (direita) do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 10 %, registrados à temperatura ambiente.

O espectro de emissão do $\text{CaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ apresenta uma banda muito intensa registrada no intervalo espectral de 350 a 700 nm, com baricentro $\sim 21340 \text{ cm}^{-1}$ (468,6 nm). Esta banda de emissão é associada à transição de transferência de carga ligante metal entre o ânion O^{2-} e o cátion W^{6+} (LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$). A banda de emissão apresenta um perfil espectral não uniforme devido à presença de íons Ca^{2+} e Gd^{3+} , ocasionando uma compensação de carga devido aos diversos tipos de defeitos formados durante a síntese. A matriz CaWO_4 (Figura 5.2) apresenta deslocamento de Stokes em torno de 16764 cm^{-1} , indicando uma boa concordância com os dados da literatura e com o trabalho de Kodaira [1].

Figura 5.4. Espectros de excitação $\lambda_{\text{em.}}: 500 \text{ nm}$ (esquerda) e emissão $\lambda_{\text{exc.}}: 270 \text{ nm}$ (direita) do fósforo $\text{BaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 10 %, registrados à temperatura ambiente.

O espectro mostra que a banda de emissão larga não é simétrica, e isto sugere que alguns tipos de defeitos estão participando efetivamente do processo de luminescência da matriz. O formato dessa banda no espectro de luminescência é conhecido na literatura como “*spread eagle*” [18].

Os espectros de emissão dos materiais $\text{SrWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.3) e $\text{BaWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.4) mostram bandas de emissão intensas e larga com baricentros 19944 cm^{-1}

(501,4 nm) e 18308 cm^{-1} (546,2 nm). Todos esses resultados mostram grandes semelhanças entre a luminescência de SrWO_4 e BaWO_4 relatados na literatura [19]. As matrizes de CaWO_4 e SrWO_4 emitem a cor azul devido às transições radiativas dentro da unidade $[\text{WO}_4]^{2-}$. Já a matriz de BaWO_4 emite azul-esverdeado.

As bandas de emissão apresentam perfis espectrais não uniformes ocasionando uma compensação de carga devido aos defeitos formados durante a síntese devido à presença de íons divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) e trivalente (Gd^{3+}). As matrizes CaWO_4 (Figura 5.2), SrWO_4 (Figura 5.3) e BaWO_4 (Figura 5.4) apresentam grande deslocamento de Stokes, em torno de 17000 cm^{-1} , também indicando uma boa concordância com os dados da literatura e do trabalho de Kodaira [1].

Ademais, na estrutura tetragonal formada pelo grupo tungstato, o W^{6+} está localizado no centro da estrutura com quatro O^{2-} localizados nos quatro ângulos de pico. A *scheelita* de tungstato apresentou luminescência excitônica baseada na transição radiativa dentro do grupo tetraédrico $[\text{WO}_4]^{2-}$, onde o éxciton torna-se autolocalizado [20],[21].

5.6.2. Investigação da fotoluminescência dos Fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

5.6.2.1. Espectros de excitação dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Com o objetivo de estudar as propriedades espectroscópicas do sistema $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) foram também registrados os espectros de excitação dos sistemas contendo os íons terras raras trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} . Os espectros foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido na faixa espectral de 200 a 550 nm, com emissão monitorada em 614 nm. Os espectros de excitação e emissão dos materiais registrados a temperatura ambiente encontram-se disponíveis no Apêndice A1-A12.

Os espectros de excitação das amostras $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações de dopagem X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %) foram registrados com monitoramento a emissão em

614 nm, que corresponde à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (Figura 5.5). Nota-se um perfil semelhante das transições de absorção finas intraconfiguracionais 4f e aquelas bandas largas correspondentes às transições LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ e $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que estão sobrepostas na região espectral de 240 a 320 nm.

As linhas de absorção finas entre 290 e 590 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f–4f do íon Eu^{3+} [20]-[23]. Por outro lado, a banda larga observada na faixa de 220-300 nm é atribuída a dois estados de transferência de carga: do oxigênio para o európio ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) e do oxigênio para tungstênio ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$) com baricentro em torno de 272 nm [24].

Os baricentros das bandas finas atribuídos às transições 4f são oriundos do estado fundamental 7F_0 aos estados excitados do íon Eu^{3+} (em cm^{-1}): 5F_4 (33444), 5F_2 (32949), 5H_3 (31347), 5D_4 (27624), 5L_7 (26178), 5L_6 (25380), 5D_3 (24390), 5D_2 (21505) e 5D_1 (19011). É importante frisar que as transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_J$ apresentam o mesmo perfil de absorção da matriz CaWO_4 dopada com o íon Eu^{3+} nas concentrações de 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %. Por outro lado, os baricentros das bandas largas atribuídas às transições LMCT mostram um deslocamento dos baricentros para menor energia $36900 > 36631 > 36179 > 35855 \text{ cm}^{-1}$ com o aumento da concentração de Eu^{3+} $0,1 < 1,0 < 5,0 < 10 \%$.

Figura 5.5. Espectros de excitação do CaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à 77 K.

Vale ressaltar que a relação entre as intensidades das transições intraconfiguracionais 4f do sistema CaWO₄:Eu³⁺ X % são bastante semelhantes, indicando que existe uma pequena influência nas propriedades ópticas desta transição quando há aumento da concentração de dopante (Figura 5.5). Este resultado sugere que a substituição de Ca²⁺ (1,12 Å) pelo íon Eu³⁺ (1,066 Å) não afeta significativamente o ambiente químico em torno do íon TR³⁺, devido à semelhança dos seus raios iônicos.

Figura 5.6. Espectro de excitação do CaWO₄:Eu³⁺ 0,1% com emissão monitorada em 614 nm, à temperatura ambiente. O espectro deconvoluído mostra as bandas de transferência de carga $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{6+}(5d)$ e $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$.

A Figura 5.6 mostra o espectro de excitação do CaWO₄:Eu³⁺ 0,1 % com emissão monitorada em 614 nm, à temperatura ambiente. O espectro foi deconvoluído em duas componentes considerando as bandas de transferência de carga LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{6+}(5d)$ e $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e os picos de transição intraconfiguracional f-f do íon Eu³⁺. Ademais, as curvas de deconvolução (Figura 5.6) geraram duas bandas largas correspondentes às bandas de transferência de cargas LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{6+}(5d)$ e $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, evidenciando uma boa concordância com a curva experimental. Este resultado indica que as bandas LMCT atribuídas em torno dos baricentros 273 nm para LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{6+}(5d)$ e 289 nm para $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ estão consistentes com os dados reportados para sistema do CaWO₄ dopado com Gd³⁺(5%) com valor de ~270,8 nm e com os dados da matriz CaWO₄ reportada na referência [25]. A banda LMCT $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ centrada em 289 nm encontra-se na região espectral para o sistema semelhante encontrada na referência [25].

Observa-se nos espectros de excitação dos fósforos CaWO_4 , SrWO_4 e BaWO_4 dopados com 10 % de Eu^{3+} que as bandas largas apresentam os picos máximos centrados em: 36765 cm^{-1} (272 nm), 36363 cm^{-1} (275 nm) e 35336 cm^{-1} (283 nm), respectivamente (Figuras 5.5, 5.7 e 5.8). Isto indica que, mesmo mantendo a concentração de dopagem constante, a banda larga se desloca para menores energias de acordo com o aumento do raio do íon alcalino terroso ($\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$).

Figura 5.7. Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+} \text{ X \%}$ (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à 77 K.

Figura 5.8. Espectros de excitação do BaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à 77 K.

5.6.2.2. Espectros de emissão dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}); (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %) foram registrados com excitação na banda da matriz em torno de 270 nm correspondente a banda LMCT, à 77 K.

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %) apresentam picos estreitos semelhantes (Figura 5.9), originados das transições intraconfiguracionais-4f⁶ do íon Eu^{3+} do nível emissor $^5\text{D}_0$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_J$ (J=0-4) [26],[27]. Estas bandas emissões entre os níveis 4f são predominantes devido às interações de dipolo elétrico forçado ou interações de dipolo magnético. As diferentes intensidades e desdobramentos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ destes picos de emissão dependem da simetria local do campo cristalino do íon európio trivalente.

Se o íon Eu^{3+} ocupa um centro de simetria a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é estritamente proibida pela regra de seleção de dipolo elétrico. Por outro lado a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~588 nm) é permitida por dipolo magnético. Neste caso, se o íon Eu^{3+} não ocupa centro de simetria de inversão, a transição de dipolo elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~614 nm) torna-se predominante. Os espectrais apresentados na Figura 5.9 sugerem que nos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ o sítio do íon dopante Eu^{3+} na matriz de tungstato encontra-se em ambiente químico não centrossimétrico. É interessante notar que nos espectros de emissão sob excitação na banda LMCT O^{2-} (2p) $\rightarrow$ W^{6+} (5d) não exibem as bandas provenientes dos níveis emissores de maiores energia $^5\text{D}_J$ (J = 1, 2 e 3) (Figura 5.9). Este fenômeno ocorre devido ao cruzamento ressonante entre os estados LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e os níveis emissores $^5\text{D}_{3,2,1}$ próximos ao mínimo da banda LMCT, durante o processo de relaxação [28]. Nota-se também na Figura 5.9 a ausência da banda de emissão larga LMCT na região de 400 a 600 nm para a matriz hospedeira CaWO_4 dopada com o íon Eu^{3+} nas concentrações 5,0 e 10 %. Este resultado indica uma eficiente transferência de energia ligante-metal. Por outro lado, os sistemas com menores dopagens de

Eu^{3+} (0,1 e 5,0 %) apresentam as bandas de emissão LMCT, sugerindo que o processo de transferência de energia ligante-metal ($\text{LMCT} \rightarrow {}^5\text{D}_1$) não é tão eficiente como em concentrações mais altas de íon dopante.

Figura 5.9. Espectros de emissão do $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à 77 K (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.

A banda relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresenta somente um pico para os sistemas com Sr e Ba (Figuras 5.10 e 5.11), indicando que não houve desdobramento, sugerindo a existência de um único sítio de simetria para o ambiente químico do íon Eu^{3+} . Além disso, de acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o Eu^{3+} é classificado em um dos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s . Os sistemas ilustram que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ se desdobra em três picos, indicando a existência de um único ambiente químico local e informando que o íon Eu^{3+} é encontrado em baixa simetria. Ademais, se observa a transição hipersensível de maior intensidade: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [2], [29]-[30]. É importante ressaltar que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ foi registrada apenas para os fósforos com a menor dopagem de Eu^{3+} (0,1 %) (Figuras 5.9 a 5.11).

Os espectros de emissão dos materiais luminescentes $SrWO_4:Eu^{3+}$ X % e $BaWO_4:Eu^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %) apresentam picos semelhantes (Figuras 5.10 e 5.11), oriundos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$), porém apresentam um alargamento dos picos de emissão comparado com aquelas contendo Ca^{2+} . O íon Eu^{3+} dopado nestas matrizes encontra-se em um ambiente químico não centrossimétrico. Nos sistemas dopados com 10 % de Eu^{3+} , a luminescência apresenta maior intensidade nos fósforos $CaWO_4$, obedecendo a sequência decrescente $CaWO_4 > SrWO_4 > BaWO_4$ [25].

No geral, as propriedades luminescentes dos sistemas $SrWO_4:Eu^{3+}$ e $BaWO_4:Eu^{3+}$ apresentam perfis semelhantes ao do $CaWO_4:Eu^{3+}$. No entanto, observa-se que a banda de transferência de carga LMCT apresenta-se muito intensa nos sistemas $SrWO_4:Eu^{3+}$ 0,1 % contribuindo para que o composto apresente emissão verde. Este resultado indica que o sistema com Sr^{2+} apresenta a menor eficiência de transferência de energia ligante-metal.

De modo geral, os espectros de emissão das matrizes $CaWO_4$, $SrWO_4$, $BaWO_4$ apresentam perfis semelhantes para concentrações mais altas de dopante. Enquanto que em

baixas concentrações tem uma grande contribuição das bandas de transferências de carga LMCT sobrepostas com as transições finas f-f.

Figura 5.10. Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à 77 K. (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.

Figura 5.11. Espectros de emissão do BaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à 77 K (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo BaWO₄:Eu³⁺ 10 %.

O coeficiente de emissão espontânea de Einstein A , [11],[31]-[32] é dado por:

$$A_{0-\lambda} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle ^5D_0 | U^{(\lambda)} | ^7F_J \rangle^2 \quad (2)$$

Onde $\chi = n_0(n_0^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção de Lorentz. Os elementos de matriz reduzida foram obtidos do *Argonne Report* de Carnall [10] e o índice de refração utilizado é igual a 1,5 [11]. Os valores $A_{0-\lambda}$ foram obtidos usando a relação:

$$A_{0-\lambda} = A_{0-1} \left(\frac{S_{0-\lambda}}{S_{0-1}} \right) \left(\frac{\sigma_{\lambda}}{\sigma_1} \right) \quad (3)$$

Onde $S_{0-\lambda}$ é a área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$, obtida dos dados espectrais σ_{λ} que é a energia do baricentro da transição $0-\lambda$.

O tempo de vida (τ), as taxas não radiativas (A_{nrad}) e radiativas (A_{rad}) são relatadas através da equação: $A_{\text{tot}} = 1/\tau = A_{\text{nrad}} + A_{\text{rad}}$, onde A_{rad} é a taxa obtida pela soma sobre os operadores A_{0J} , para cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ que é dada por $A_{\text{rad}} = \sum_J A_{0J}$. A eficiência quântica de emissão do nível 5D_0 é dada por:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (4)$$

Neste trabalho, os valores de tempos de vida dos estados excitados dos níveis emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} foram determinados (Tabela 5.7), uma vez que os dados experimentais das curvas de decaimento de luminescência mostraram bons ajustes (monoexponencial) às curvas. Estes resultados estão concordantes com a presença de um único sítio ao redor do íon terra rara, corroborado com os dados dos espectros de emissão. (Apêndice A.13-A.15).

É notado que os materiais $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) apresentam valores crescentes do parâmetro de intensidade experimental Ω_2 (variando de 7 a $16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) em função do aumento da concentração de dopagem de Eu^{3+} 0,1, 5,0 e 10 % (Tabela 5.7). Os valores de parâmetros de intensidade Ω_2 indicam que o sistema dopado em concentrações mais altas são mais influenciados pelas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon terra rara. Por outro lado, o aumento dos valores de parâmetros de intensidade Ω_4 com o aumento da concentração de dopagem de Eu^{3+} sugerem um aumento do caráter covalente dos compostos.

Os valores de eficiência quântica de emissão η dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ estão em torno de 60 %, indicando que não há variação significativa quando se altera os íons metálicos alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) e também em diferentes concentrações de dopagem de

Eu^{3+} . Entretanto, o fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ dopado com 10 % de Eu^{3+} apresentou eficiência quântica de emissão η de 40 %. Estas eficiências quânticas de emissão sugerem que esses sistemas são fósforos promissores.

Tabela 5.7. Parâmetros de intensidade experimentais (Ω_k) [33], taxas não radiativas (A_{nrad}), radiativas (A_{rad}) e totais (A_{total}), tempo de vida (τ), eficiência quântica de emissão (η), para os sistemas $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, (M^{2+} : Ca, Sr, Ba) à temperatura ambiente.

<i>Fósforos</i>	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{total} (s^{-1})	τ^a (ms)	η (%)
$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1 %	21	11	839	589	1429	0,68	59
$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 5,0 %	19	10	761	1512	2273	0,44	33
$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %	13	3	482	1600	2083	0,48	23
$\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1 %	18	10	738	613	1351	0,74	55
$\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 5,0 %	18	11	756	1205	1961	0,51	39
$\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %	15	3	539	794	1333	0,75	40
$\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1 %	22	11	895	457	1351	0,74	66
$\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 5,0 %	21	11	818	1507	2326	0,43	35
$\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %	12	3	457	1717	2174	0,46	21

Os dados espectroscópicos obtidos para o sistema dopado com 0,1 % apresentam maior desvio no erro, devido à presença da banda de transferência de carga sobreposta com as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$.

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas. A Comissão Internacional de *l'Eclairage* (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (Figura 5.32) gerados no olho humano devido à incidência de luz.

O diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*) dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % e $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %) (Figura 5.9, 5.10 e 5.11 direita) foi determinado para a emissão de cores em diferentes

concentrações de Eu^{3+} . O diagrama ilustra as coordenadas das cores emitidas pelos sistemas dopados, registrados à temperatura ambiente. Os sistemas com Ca e Sr apresentam uma variação de cor de emissão do verde (0,1 % Eu^{3+}) para o vermelho (10 % Eu^{3+}) com o aumento da concentração de dopante. É importante ressaltar que as matrizes CaWO_4 e SrWO_4 dopadas com o íon Eu^{3+} na concentração de 0,1 % apresentam cores de emissão na região do verde em virtude da contribuição da emissão das bandas de transferência de carga. No entanto, foi observada uma emissão vermelha majoritária para o sistema $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1 % em virtude da menor contribuição da banda LMCT e maior contribuição das transições intraconfiguracionais 4f do íon Eu^{3+} .

As propriedades de emissão destes fósforos multicolores $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % podem ser ajustadas, devido às contribuições das intensidades das bandas de transferência de carga e das transições intraconfiguracionais 4f da concentração de dopagem do íon Eu^{3+} . Estes materiais luminescentes exibem cores de emissão vermelha e verde, assim como cores de emissão intermediárias.

5.7. Investigação da fotoluminescência dos Fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$

No intuito de investigar as propriedades fotoluminescentes do sistema $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (M^{2+} : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) foram também registrados os espectros de excitação e emissão dos sistemas contendo íons Tb^{3+} , obtidos à temperatura do nitrogênio líquido. Os espectros de excitação dos materiais $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}); (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 %) mostram os picos referentes às transições 4f–4f característicos do íon Tb^{3+} , na faixa espectral no intervalo de 300-500 nm [34]. Os espectros de excitação e emissão dos materiais registrados à temperatura ambiente encontram-se disponíveis no [Apêndice A7-A12](#).

O íon térbio trivalente tem a configuração eletrônica $4f^8$, cujo nível fundamental é 7F_6 e seu primeiro estado emissor é o nível 5D_4 . Devido à alta degenerescência desses níveis,

ambas as atribuições das transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_J$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb^{3+} tendem a ser mais complexos quando comparados àsquelas do íon Eu^{3+} [18]. Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb^{3+} , do ponto de vista teórico tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu^{3+} .

O *gap* de energia entre os níveis 7F_0 e o 5D_4 (14000 cm^{-1}) coloca quase todas as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0-6}$ na região visível. Em geral, os processos de sensibilização para os compostos de Tb^{3+} pela irradiação ultravioleta são semelhantes àqueles dos compostos Eu^{3+} . O primeiro nível de emissão 5D_4 do íon térbio localiza-se em torno de 20400 cm^{-1} .

Os espectros de excitação dos fósforos $CaWO_4:Tb^{3+}$, $SrWO_4:Tb^{3+}$ e $BaWO_4:Tb^{3+}$, X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) foram registrados com a emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon térbio em 543 nm, a baixa temperatura (77 K) (Figuras 5.12, 5.13 e 5.14). Observa-se em todos os espectros de excitação na faixa de 230 a 320 nm uma banda intensa larga com máximo em 260 nm, atribuídas às bandas de transferência de carga LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{6+}(5d)$ sobrepostas àsquelas correspondentes à transição interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ e também a alguns picos finos oriundos das intraconfiguracional $4f^8$ do íon Tb^{3+} [23],[26],[35]-[36].

É importante ressaltar que ocorre um deslocamento da banda larga LMCT nos espectros de excitação dos materiais $BaWO_4:Tb^{3+}$ X % (Figura 5.14). Os baricentros de acordo com as dopagens são respectivamente: 0,1 % (36759 cm^{-1}); 1,0 % (37167 cm^{-1}), 5,0 % (36234 cm^{-1}), 10 % (35210 cm^{-1}). Esse deslocamento é referente à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ devido ao aumento da concentração de dopagem do Tb^{3+} , uma vez que a banda LMCT permanece fixa na região de 270 nm.

Estes espectros dos materiais luminescentes $MWO_4:Tb^{3+}$, exibem os picos que correspondem às seguintes transições 4f: $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (20565 cm^{-1}), $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (26455 cm^{-1});

${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ (27100 cm^{-1}); ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$ (27932 cm^{-1}); ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9, {}^5G_4$ (28490 cm^{-1}); ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_8, {}^5L_7, {}^5L_6, {}^5G_2$ (29411 cm^{-1}); ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$ (31446 cm^{-1}); ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$ (33003 cm^{-1}) e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_3, {}^5F_5$ (35273 cm^{-1}) (Figuras 5.12, 5.13 e 5.14).

Figura 5.12. Espectros de excitação do $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 543 nm, à 77 K.

Os picos de excitação do íon Tb^{3+} são mais alargados que os picos de excitação do íon Eu^{3+} porque tanto o nível fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} (que pode desdobrar-se em até 13 subníveis), quanto o nível excitado 5D_4 (9 subníveis) são degenerados.

Figura 5.13. Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 545 nm, à 77 K.

Comparando os espectros de excitação dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$, X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) nota-se que aqueles registrados para o sistema contendo o íon Ca^{2+} são os que apresentam maior intensidade relativa das bandas de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ sobrepostas à transição $4f^8 \rightarrow 4f^75d$. Este resultado indica que estes fósforos apresentam maior efeito sensibilizador da luminescência verde do íon Tb^{3+} .

Figura 5.14. Espectros de excitação do $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 545 nm, à 77 K.

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Figuras 5.15 a 5.17) registrados sob excitação na banda larga ~ 260 nm, apresentam as bandas finas características correspondentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J' = 6,5,4,3,2,1$ e 0) na região entre 450 a 720 nm.

A banda de emissão associada à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm) do íon Tb^{3+} , que apresenta alto caráter de dipolo magnético, é a banda mais intensa nos espectros de emissão apresentadas nas Figuras 5.15 a 5.17.

Comparando-se os espectros de emissão dos fósforos MWO_4 dopados com o íon Tb^{3+} nas concentrações X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) notam-se semelhanças nas intensidades relativas e nos perfis espectrais das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$, indicando que o íon térbio encontra-se em ambiente químico de mesma simetria pontual. Por outro lado, as bandas de emissão largas atribuídas às transições LMCT e $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}$ diminuem significativamente suas intensidades com aumento da concentração do dopante, como observado nas respectivas matrizes MWO_4 (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) dopadas com o íon európio. Vale frisar que o sistema MWO_4 dopado com o íon Tb^{3+} na concentração de 0,1 % apresenta menor intensidade da banda larga comparada com o fósforo $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 %), sugerindo uma transferência de energia LMCT- TR^{3+} é mais eficiente para o material luminescente contendo o íon térbio como dopante.

Os diagramas de cromaticidade CIE dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) (Figura 5.15, 5.16 e 5.17 direita) foram também determinados em diferentes concentrações de Tb^{3+} . Estes materiais luminescentes exibem comportamento cromático semelhante, ou seja, encontram-se localizados no diagrama CIE na mesma região. Portanto, a cor de emissão verde deste sistema é oriunda das transições 4f^8 do íon Tb^{3+} .

Figura 5.15. Espectros de emissão do CaWO₄:Tb³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob excitação monitorada a 260 nm, à 77 K (à esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo CaWO₄:Tb³⁺ 10 %.

Figura 5.16. Espectros de emissão do SrWO₄:Tb³⁺ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 260 nm, à 77 K. Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo SrWO₄:Tb³⁺ 10 %.

Figura 5.17. Espectros de emissão do BaWO₄:Tb³⁺ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 260 nm, à 77 K. Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão em diferentes concentrações sob radiação UV (à direita) e fotografia da emissão do fósforo BaWO₄:Tb³⁺ 10 %.

Referências

- [1] KODAIRA, C.A. *Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras*. São Paulo, 2004, 156p. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [2] TEOTÔNIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- [3] HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H., eds. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. Heidelberg: Springer, 2011, 385p.
- [4] 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.
- [5] ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras raras*, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994, 212 p.
- [6] COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
- [7] BRITO, H.F.; MALTA, O.L; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., ed. *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons Ltd., 2009. cap.5, p.131-184.
- [8] BETHE, H. On the theory of the Zeeman effect of the salts of rare earths, *Zeitschrift Fur Physik*, v. 60, n. 3/4, p. 218-233, 1930.

- [9] HÜFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. Nova Iorque: Academic Press, 1978, 237p.
- [10] CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977. COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
- [11] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; SILVA, F.R.G., ALVES, Jr.S.; FARIAS, F.S., ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)(3) 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *Journal of Luminescence*, v. 9, n. 3, p. 243-247, 1997.
- [12] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences – theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989, 448p.
- [13] RICHARDSON, F.S. Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems, *Chemical Reviews*, v. 82, n. 5, p. 541-552, 1982.
- [14] LI, L.; SU, Y.; LI, G. Size-induced symmetric enhancement and its relevance to photoluminescence of scheelite CaWO₄ nanocrystals, *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 5, p. 054105, 2007.
- [15] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Microwave-assisted synthesis and characterization of SrMoO₄ and SrWO₄ nanocrystals, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, n. 6, 2010, p. 2287-2294.
- [16] NIKL, M.; BOHACEK, P.; MIHOKOVA, E.; KOBAYASHI, M.; ISHII, M.; USUKI, Y.; BABIN, V.; STOLOVICH, A.; ZAZUBOVICH, S.; BACCI, M. Excitonic emission of scheelite tungstates AWO₄ (A= Pb, Ca, Ba, Sr), *Journal of Luminescence*, v. 89, p. 1136-1139, 2000.

- [17] POLAK, K.; NIKL, M.; NITSCH, K.; KOBAYASHI, M.; M. ISHII, Y. USUKI, O. JAROLIMEK, The blue luminescence of PbWO_4 single crystals, *Journal of Luminescence*, v. 72-74, p. 781-783, 1997.
- [18] LI, C.; LIN, C., LIU, X.; LIN, J.; Nanostructured CaWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ particles: sonochemical synthesis and luminescent properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 3. p. 1183–1190, 2008.
- [19] TYAGI, M.; SABHARWAL, S.S.C. Luminescence properties of BaWO_4 single crystal, *Journal of Luminescence*, v. 128, n. 9, p. 1528-1532, 2008.
- [20] NIKL, M.; BOHACEK, P.; MIHOKOVA, E.; KOBAYASHI, M.; ISHII, M.; USUKI, Y.; BABIN, V.; STOLOVICH, A.; ZAZUBOVICH, S.; BACCI, M. Excitonic emission of scheelite tungstates AWO_4 (A= Pb, Ca, Ba, Sr), *Journal of Luminescence*, v. 89, p. 1136-1139, 2000.
- [21] CAVALLI, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU R.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P. Luminescence dynamics in Tb^{3+} -doped CaWO_4 and CaMoO_4 crystals. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 11, p. 4916-4921, 2010.
- [22] GROBELNA, B.; BOJARSKI, P. Red emission of Eu (III) ions doped gadolinium or lanthanum tungstate entrapped in silica xerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 45/47, p. 2309-2313, 2009.
- [23] LEI, F.; YAN, B. Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}$ (M = W, Mo; RE = Eu, Tb) submicro-phosphors, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 4, p. 855-862, 2008.
- [24] LI, L.-Z.; YAN, B.; LIN, L.-X.; ZHAO, Y. Solid state synthesis, microstructure and photoluminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} activated strontium tungstate, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 22, n. 8, p. 1040-1045, 2010.

- [25] KANG, F.-W.; HU, Y.-H.; CHEN, L.; WANG, X.-J.; Wu, H.-Y.; MU, Z.-F. Luminescent properties of Eu^{3+} in MWO_4 (M= Ca, Sr, Ba) matrix, *Journal of Luminescence*, v. 135, p. 113-119, 2013.
- [26] SU, Y.; LI, L.; LI, G. Synthesis and optimum luminescence of CaWO_4 -based red phosphors with codoping of Eu^{3+} and Na^+ . *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 19, p. 6060-6067, 2008.
- [27] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the pechini method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, n. 1/2, p. 401-407, 2003.
- [28] FONGER, W.H.; STRUCK, C.W. Eu^{+3} ^5D resonance quenching to charge-transfer states in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, and LaOCl . *Journal of Chemical Physics*, v. 52, n. 12, p. 6364, 1970.
- [29] PARK, K.-C.; AHN, H.-C.; NGUYEN, H.-D.; JANG, H.-Y.; MHO, S.-I. Optical properties of $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ and CaWO_4 doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} - revisited. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 53, n. 4, p. 505-518, 2008.
- [30] NIU, N.; YANG, P.; WANG, W.; HE, F.; GAI, S.; WANG, D.; LIN, J. Solvothermal synthesis of $\text{SrMoO}_4\text{:Ln}$ (Ln = Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) nanoparticles and its photoluminescence properties at room temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 3, p. 333-339, 2011.
- [31] BRITO, H.F.; MALTA O.L.; MENEZES, J.F.S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 303/304, p. 336-339, 2000.
- [32] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Review*, v.196, n.1, p.165–195, 2000.

- [33] MALTA O.L.; AZEVEDO, W.M.; ARAÚJO, E.G.; SÁ, G.F. On the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_3\text{Y}(\text{NCS})_6$ host. *Journal of Luminescence*, v. 26, n. 3, p. 337-343, 1982.
- [34] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, G.E.S. Photoluminescence behavior of the Sm^{3+} and Tb^{3+} ions doped into the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix prepared by the pechini and ceramic methods, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 6, p. 890-896, 2004.
- [35] MAI, M.; FELDMAN, C. Microemulsion-based synthesis and luminescence of nanoparticulate CaWO_4 , ZnWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Tb}$, and $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$, *Journal of Materials Science*, v. 47, n. 3, p. 1427-1435, 2011.
- [36] HOU, Z. ; LI, C.; YANG, J.; LIAN, H.; YANG, P.; CHAI, R.; CHENGA, Z.; LIN, J. One-dimensional CaWO_4 and $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties, *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 18, p. 2737-2746.
- [37] JIA, P.Y.; LIU, X.M.; LI, G.Z.; YU, M.; FANG, J.; LIN, J. Sol-gel synthesis and characterization of $\text{SiO}_2@\text{CaWO}_4$, $\text{SiO}_2@\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ core-shell structured spherical particles, *Nanotechnology*, v. 17, n. 3, p. 734-742, 2006.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

6. Conclusão

Os materiais luminescentes foram preparados com sucesso pelo método da coprecipitação ($\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$, M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} ; TR: Eu^{3+} e Tb^{3+}). Todos os fósforos apresentaram dimensões nanométricas para o cristalito. Para estudar o efeito da temperatura no tamanho do cristalito e nas possíveis mudanças de estados de oxidação dos íons opticamente ativos, os materiais foram calcinados nas temperaturas 200, 500 e 1000 °C por 5 horas. Foi observado um aumento no tamanho do cristalito dos materiais calcinados, evidenciando um aumento da cristalinidade concomitante ao aumento da temperatura.

Os dados de XANES dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresentaram a presença somente de európio no estado trivalente, tanto nos materiais “como preparados” quanto nos calcinados. Isto se deve à impossibilidade da matriz de reduzir o íon $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Por outro lado, a oxidação $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{\text{IV}}$ foi observada nos materiais calcinados, devido à compensação de cargas.

Com base nos dados espectrais de absorção $\text{MWO}_4:\text{Gd}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) nota-se um deslocamento das bandas LMCT para a região do vermelho de $36940 > 36791 > 36650 \text{ cm}^{-1}$ em função do aumento do raio iônico do $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

Os espectros de excitação do $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresentaram o perfis semelhantes de absorção, contando com a presença de duas bandas de transferência atribuídas à LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e a $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$. Os espectros de emissão dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), com excitação na banda da matriz 270 nm, apresentaram picos semelhantes, originados das transições intraconfiguracionais $4f$ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} ($J=0-4$).

Os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ) foram calculados e apresentaram altos valores de Ω_2 (em torno de $25 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) para os materiais dopados com 0,1 % de Eu^{3+} . Os altos valores de Ω_2 são mais influenciados pelas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon opticamente ativo.

Os valores de eficiência quântica de emissão η dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ estão em torno de 55 %, sugerindo que não há variação significativa quando se altera os íons metálicos alcalinos terrosos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) e também as concentrações de dopagem de Eu^{3+} . Para o fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 % a eficiência quântica de emissão foi de 40 %.

Os espectros de excitação dos fósforos $\text{MWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) apresentam as bandas de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ sobrepostas à transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$, indicando que estes fósforos apresentam maior efeito sensibilizador da luminescência do íon Tb^{3+} .

Os diagramas de cromaticidade CIE evidenciaram que os fósforos $\text{MWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % apresentam as características multicolores, devido às contribuições das intensidades das bandas de transferência de carga LMCT e das transições 4f do íon Eu^{3+} . Estes materiais luminescentes exibem cores de emissão vermelha e verde, assim como cores de emissão intermediárias. Por fim, os materiais $\text{MWO}_4:\text{TR}^{3+}$ podem atuar como marcadores luminescentes.

O método da coprecipitação abordado neste trabalho traz uma série de contribuições para o estudo acadêmico, dentre outras: o tempo de síntese é rápido e totalmente reproduzível. Para o futuro, estes materiais podem ser aplicados como fósforos em marcadores luminescentes em cédulas e documentos anti falsificação.

6.1. Perspectivas

- Estudar a aplicação dos fósforos desenvolvidos neste trabalho como marcadores ópticos para aplicações como: marcadores luminescentes em cédulas e documentos anti falsificação.
- Preparar novos fósforos com novos íons dopantes e co-dopantes, por exemplo: Pr^{3+} , Sm^{3+} ou Er^{3+} , para estudar a emissão luminescente deles em diferentes proporções.
- Estudar a dopagem simultânea de Eu^{3+} e Tb^{3+} em diferentes proporções a fim de preparar fósforos bicolores.
- Realizar o estudo dos fósforos calcinados em outras temperaturas para estudar os estados de oxidação com XANES dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} e fazer os cálculos de EXAFS – Estrutura fina de absorção de raios X estendida (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

Apêndice

Figura A.1. Espectros de excitação do CaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol), sob emissão monitorada a 614 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.2. Espectros de excitação do SrWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 614 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.3. Espectros de excitação do BaWO₄:Eu³⁺ X% (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 614 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.4. Espectros de emissão do CaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.5. Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.6. Espectros de emissão do BaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) com excitação em 270 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.7. Espectros de excitação do CaWO₄:Tb³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 543 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.8. Espectros de excitação do SrWO₄:Tb³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 545 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.9. Espectros de excitação do $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob emissão monitorada a 545 nm, à temperatura ambiente.

Figura A.10. Espectros de emissão do CaWO₄:Tb³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob excitação em 270 nm, registrados à temperatura ambiente.

Figura A.11. Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob excitação a 270 nm, registrados à temperatura ambiente.

Figura A.12. Espectros de emissão do $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol) sob excitação a 270 nm, registrados à temperatura ambiente.

Figura A.13. Curva de decaimento da luminescência do fósforo CaWO₄:Eu³⁺ (5,0%), registrado à temperatura ambiente sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 617 nm.

Figura A.14. Curva de decaimento da luminescência do fósforo SrWO₄:Eu³⁺ (5,0%), registrado à temperatura ambiente sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 617 nm.

Figura A.15. Curva de decaimento da luminescência do fósforo BaWO₄:Eu³⁺ (5,0%), registrado à temperatura ambiente sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 617 nm.

Figura A.16. Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).

Figura A.17. Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).

Figura A.18. Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos BaWO₄:Eu³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).

Figura A.19. Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos CaWO₄:Tb³⁺ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).

Figura A.20. Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{SrWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).

Figura A.21. Diagrama de cromaticidade (CIE) dos fósforos $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ X % (X: 0,1, 1,0, 5,0 e 10 % em mol).

Figura A.22. Micrografias de EDS do fósforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %, com 10 kV e exposição de 15 min, em que A: $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 %.

Anexo

Súmula Curricular

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Helliomar Pereira Barbosa

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

2. EDUCAÇÃO

Universidade Estadual de Goiás, Formosa-GO, 2003.
Licenciatura em Química

Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2007.
Pós graduação *Lato sensu* em Química

3. OCUPAÇÃO

Professor da Rede Pública Estadual de São Paulo, março 2009

Bolsista de Mestrado, CNPq, julho 2012 – julho 2013

Assistente do Jornal Alquimista de edição mensal do Instituto de Química da USP – desde julho 2009.

Assistente do Jornal História da Ciência de edição trimestral da História da Ciência da USP – desde outubro 2011.

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

QFL 2141 Fundamentos de Química – Estrutura: 2º semestre de 2011

QFL 2142 Fundamentos de Química – Transformações: 1º semestre de 2012

QFL 0605 Química Geral – 2º semestre de 2012