UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DANILO ORMENI ALMEIDA DOS SANTOS

**LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE EM SULFETO DE
ESTRÔNCIO: NOVA SÍNTESE E NOVOS MECANISMOS**

Versão da dissertação corrigida

O original encontra-se disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do depósito no SPG:

07/06/2018

DANILO ORMENI ALMEIDA DOS SANTOS

LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE EM SULFETO DE ESTRÔNCIO: NOVA SÍNTESE E NOVOS MECANISMOS

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

Orientador: Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

São Paulo

2018

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

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

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

S2371 Santos, Danilo Ormeni Almeida dos
Luminescência persistente em sulfeto de
estrôncio: nova síntese e novos mecanismos / Danilo
Ormeni Almeida dos Santos. - São Paulo, 2018.
173 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Rodrigues, Lucas Carvalho Veloso

1. Luminescência persistente. 2. Espectroscopia
de terras raras. 3. Síntese assistida por micro-
ondas. 4. Radiação Síncrotron. 5. Sulfeto de
Estrôncio. I. T. II. Rodrigues, Lucas Carvalho
Veloso, orientador.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Luminescência persistente em sulfeto de estrôncio: nova síntese e novos mecanismos"

DANILO ORMENI ALMEIDA DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves
FFCLRP - USP

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

SÃO PAULO
05 de julho de 2018

*Às minhas avós Nise e Júlia, por todo o carinho
e pelas deliciosas recordações.*

*Ao meu avô Arnaldo, a quem eu nunca tive
o prazer de conhecer pessoalmente.*

*Ao meu avô Angelin, que se estivesse vivo,
ainda hoje, estaria me perguntando
porque eu não fiz engenharia.*

AGRADECIMENTOS

Aos meu pais Luiz e Cecilia, por simplesmente e absolutamente tudo. Do momento em que nasci até meu último, tudo que fui, sou, e serei, não seria possível sem vocês.

Às minhas irmãs, Marina e Ana Luiza, que por algum motivo sempre me tiveram em mais alta estima, e a quem eu me esforço diariamente para fazer jus a essa condição.

À Patrícia, por todo o apoio, companheirismo e carinho. Pobres das adversidades ao longo do caminho, que passam despercebidas com você ao meu lado.

Ao Prof. Dr. Lucas, essencial fonte de inspiração e conhecimento que abasteceu e impulsionou minha trajetória científica.

À Dra. Verônica, que talvez nem saiba o quanto eu a admiro, pelo exemplo, pelos conselhos, pelos puxões de orelha, e por sempre acreditar em mim.

Ao Melhor Grupo do Mundo, pelos anos de amizade, e por todos os que ainda virão. Queria eu poder estar sempre na mesma cidade que vocês.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Fotônicos, Miguel, Luidgi, Patrícia, Otávio, Douglas, Matheus, Amanda e Samara, pelas discussões construtivas, pelas conversas jogadas fora, e pelos turnos da madrugada no LNLS.

Ao Prof. Dr. Hermi Brito, por cordialmente ceder tempo e espaço em seu laboratório para as medidas de espectroscopia UV-Visível.

Aos amigos e colegas do Laboratório dos elementos do bloco-f, Ian, Leonnam, José e Cássio pela ajuda nas medidas de espectroscopia UV-Visível, pelas discussões científicas, e pelas discussões não tão científicas.

Aos Profs. Vitor Zamarion, Vera Constantino e Erick Bastos pelas críticas e contribuições no exame de qualificação.

Aos Profs. Koiti Araki e Henrique Toma, que cordialmente cederam tempo e espaço de seu laboratório para as medidas de DRX.

Ao Prof. Dr. Mika Lastusaari, que cordialmente cedeu tempo e espaço em seu laboratório para as medidas de termoluminescência e luminância.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de absorção de raios X e espectroscopia UV-Vácuo, e a toda a equipe de pesquisadores e técnicos das linhas pelo suporte nos experimentos com radiação Síncrotron, Verônica, Douglas, Flávio, Alexandre, Anna, Leonardo, Filipe, Aleksey e Junior.

Ao Fernando, pela ajuda com as medidas de DRX, e pelos anos de amizade, junto com Bruno, Felipe e com todo pessoal do B6.

Ao CNPq e à CAPES, pela bolsa cedida e pelos auxílios financeiros em congressos e reagentes.

“E no fim

o amor que você recebe

é igual ao amor que você dá”

John Lennon / Paul McCartney

RESUMO

SANTOS, D. O. A. dos, **Luminescência persistente em sulfeto de estrôncio: nova síntese e novos mecanismos**. 2018. 173p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O método cerâmico é a rota de síntese mais utilizada na produção de materiais luminescentes no estado sólido dopados com íons terras raras. Porém, as altas temperaturas necessárias para a formação dos compostos somada ao longo tempo de síntese levantam questões sobre a viabilidade energética desse método. Nos dias atuais, há grande interesse em buscar alternativas mais sustentáveis que gastem menos energia, e produtos com performances cada vez melhores. Nesse cenário, foi proposta a síntese dos materiais com luminescência persistente em forno de micro-ondas doméstico, por se tratar de um equipamento relativamente barato, que gasta muito menos energia que um forno tubular convencional, e tem um tempo de síntese muito menor. Os materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ ($\text{TR} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb) foram produzidos pelo método de síntese no estado sólido assistida por micro-ondas, e para validação e comparação do método, os materiais SrS:TR ($\text{TR} = \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{2+/3+}$) foram preparados por ambos os métodos cerâmico e assistido por micro-ondas. Estudos de estrutura e morfologia dos materiais preparados foram realizados com medidas de DRX em pó e XANES na borda-LIII dos íons terras raras e na borda-K do enxofre. As propriedades luminescentes dos materiais foram investigadas com medidas de termoluminescência, luminância, espectroscopia UV-Visível, espectroscopia UV-Vácuo e XEOL. Todos os materiais dopados com Eu^{2+} têm uma banda larga de emissão centrada em 620 nm atribuída à transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$.

com forte efeito nefelauxético. Além do Eu^{2+} , foram observadas transições $5d \rightarrow 4f$ para o Ce^{3+} e o Yb^{2+} . Estudos de luminescência persistente mostraram que a co-dopagem do SrS:Eu^{2+} com íons TR^{3+} aumentaram a duração do tempo de emissão de luz dos materiais após cessada a fonte de irradiação em mais de 400 %. Além disso, não se observou diferença na duração do fenômeno para os diferentes íons co-dopantes, mostrando que o mecanismo de luminescência persistes nesse material é governado pelo armadilhamento de elétrons em defeitos pontuais na matriz. Um novo fenômeno foi observado com a intensa luminescência persistente gerada após irradiação com raios X. Por fim, foram realizados testes de aplicação dos materiais com luminescência persistente em iluminação no estado sólido para geração de luz branca, mostrando que eles podem ser utilizados em LEDs persistentes.

Palavras-chave: Terras raras; Luminescência persistente; Sulfeto de estrôncio; Micro-ondas; Defeitos pontuais; Radiação Síncrotron;

ABSTRACT

Santos, D. O. A. dos, **Strontium sulfide persistent luminescence: new synthesis and new mechanisms.** 2018. 173p. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Hitherto, the ceramic method is the most employed synthesis route on the production of solid-state luminescent materials doped with rare-earth ions. However, the high temperatures required for the compounds formation added up to the long synthesis time give rise to questions about the energetic viability of this method. Nowadays there is a great interest in finding more sustainable alternatives which demands less energy and provides products with better performances. In this scenario, the synthesis of the persistent luminescence materials in a domestic microwave oven was proposed, because it is a relatively cheap equipment that spends much less energy than a conventional tubular furnace and has a shorter synthesis time. Thus, the materials $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ ($\text{TR} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ e Yb) were prepared via the microwave-assisted solid-state synthesis, and, for validation and comparison between methods, the materials SrS:TR ($\text{TR} = \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ and $\text{Yb}^{2+/3+}$) were prepared via both the ceramic and microwave-assisted methods. Studies of structure and morphology of the prepared materials were undertaken with XRD and XANES at LIII-edge of rare-earth ions and K-edge of sulfur measurements. The luminescent properties of the materials were explored with thermoluminescence, luminance, UV-Vis spectroscopy, VUV spectroscopy and XEOL measurements. All the Eu^{2+} -doped materials have a large emission band centered at 620 nm assigned to the $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ transition with strong nephelauxetic effect. Besides Eu^{2+} , $5d \rightarrow 4f$ transitions were observed for Ce^{3+} and Yb^{2+} as well. Persistent luminescence studies showed that co-doping SrS:Eu^{2+} with TR^{3+}

have improved the light emission timespan in over 400 % after removing the irradiation source. Moreover, no difference was detected on the emission timespan for the different co-dopant ions, showing that the persistent luminescence mechanism for this material is governed by electron trapping on the matrix point defects. A new phenomenon with high-intensity persistent luminescence was observed in these materials after irradiation with X-ray. At last, tests of application of the persistent luminescent materials with solid-state white-lighting were made, showing that they can be used in persistent LEDs.

Keywords: Rare-earths; Persistent luminescence; Strontium sulfide; Microwave; Point defects; Synchrotron radiation;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Energias de ionização dos elementos terras raras.....	28
Figura 1.2 – Distribuição da densidade eletrônica em função da distância radial do núcleo até os orbitais dos elementos terras raras.....	29
Figura 1.3 – Diagrama parcial dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+}	30
Figura 1.4 – Desdobramento do orbital 5d do Ce^{3+} na matriz $Y_3Al_5O_{12}$. Tal efeito leva à diminuição do gap energético entre os níveis 4f e 5d.....	32
Figura 1.5 – Espectros de emissão do Eu^{2+} e Eu^{3+} dopados na matriz CaS e diagrama de energia das transições 4f-4f e 4f-5d.	33
Figura 1.6 – Posições dos níveis energéticos dos íons terras raras dentro do bandgap. 1) Estado fundamental TR^{3+} ; 2) Estado excitado $4f_{n-1}5d^1 TR^{3+}$; 3) Estado fundamental TR^{2+} ; 4) Estado excitado $4f_{n-1}5d^1 TR^{2+}$	35
Figura 1.7 – Evolução dos mecanismos de luminescência persistente do Eu^{2+} ao longo do tempo.	42
Figura 1.8 – Esquemas das três estratégias principais para obtenção de luz branca. a) sistema com três chips de LEDs RGB vermelho, verde e azul; b) sistema com LED UV e três fósforos RGB; c) sistema com LED azul e fósforo amarelo.....	45
Figura 1.9 – Representação de um espectro de emissão de um dispositivo LED + fósforo que combina a emissão azul do LED com a emissão amarela do fósforo, gerando luz branca.	46
Figura 3.1 – Ilustração do aparato experimental utilizado na síntese dos materiais luminescentes pelo método cerâmico. 1: Cavidade do forno tubular; 2: Tubo de quartzo; 3: Barquinha de alumina; 4: Entrada de atmosfera controlada; 5: Exaustão.	52
Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de síntese em forno de micro-ondas. 1: Cavidade do forno de micro-ondas; 2: Bloco de aluminossilicato poroso; 3: Manta de fibra de vidro; 4: Cadinho de alumina maior (50 mL); 5: Cadinho de alumina menor (3 mL); 6: Material susceptor; 7: Precursores; 8: Tampa de alumina.	56

Figura 3.3 – Fotografias dos processos de síntese assistida por micro-ondas realizada em laboratório.....	59
Figura 3.4 – Relação entre a temperatura atingida e a potência utilizada para o aquecimento do carvão ativado granulado após 10 minutos no forno de micro-ondas de 2,45 GHz de frequência.	60
Figura 3.5 – a) Material SrS:Eu^{2+} produto da síntese em forno de micro-ondas; b) SrS:Eu^{2+} triturado preparado em forno de micro-ondas; c) materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}$ em pó preparados em forno de micro-ondas irradiados com UV; d) material SrS:Ce^{3+} em pó preparado em forno de micro-ondas irradiado com UV;.....	61
Figura 4.1 – Modelo representativo da célula unitária cfc do sulfeto do estrôncio, sendo Sr^{2+} as esferas vermelhas e o S^{2-} as esferas amarelas.....	74
Figura 4.2 – Difratomogramas do material $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+/3+}$ preparado pelo método de síntese assistida por micro-ondas após a primeira e a segunda queima, com o difratograma do SrSO_4 precursor e os padrões de SrS e SrSO_4	76
Figura 4.3 – Difrátograma do material SrS:Eu^{2+} preparado pelo método de síntese assistida por micro-ondas após uma queima.	77
Figura 4.4 – Difratomogramas dos materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ preparados pelo método assistido por micro-ondas após duas queimas.	78
Figura 4.5 – Difratomogramas dos materiais SrS:TR e $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico.	79
Figura 4.6 – Absorção de raios X na borda-LIII do Ce dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.	85
Figura 4.7 – Primeira derivada das curvas da Figura 4.6.	85
Figura 4.8 – Absorção de raios X na borda-LIII do Eu dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.	86
Figura 4.9 – Primeira derivada das curvas da Figura 4.8.	87

Figura 4.10 – Absorção de raios X na borda-LIII do Sm dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.	88
Figura 4.11 – Absorção de raios X na borda-LIII do Yb dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.	88
Figura 4.12 – Primeira derivada das curvas da Figura 4.11.	89
Figura 4.13 – Absorção de raios X dos padrões na borda-K do enxofre.	92
Figura 4.14 – Absorção de raios X na borda-K do enxofre dos materiais preparados pelo método de síntese assistida por micro-ondas.	93
Figura 5.1 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Ce ³⁺ ..	96
Figura 5.2 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu ²⁺ .	97
Figura 5.3 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Ce ³⁺	98
Figura 5.4 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	100
Figura 5.5 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Er ³⁺	100
Figura 5.6 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Sm ³⁺	101
Figura 5.7 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Yb ³⁺	101
Figura 5.8 – Termoluminescência dos materiais preparados pelo método de síntese assistida por micro-ondas excitados no UV em 300 nm e com luz solar.	103
Figura 5.9 – Luminância dos materiais MW-SrS:Eu ²⁺ ,TR ³⁺ com 1% de co-dopante, excitados na região do UV em 300 nm.	104
Figura 5.10 – Luminância dos materiais MW-SrS:Eu ²⁺ ,TR ³⁺ com 2% de co-dopante, excitados na região do UV em 300 nm.	105

Figura 5.11 – Luminância dos materiais MW-SrS:1%TR (TR = Ce ³⁺ e Eu ²⁺) e MW-SrS:1%Eu ²⁺ ,x%Ce ³⁺ (x = 1 e 2) excitados com 300 nm.	109
Figura 5.12 – Excitação do material MW-SrS na região do UV-Vácuo. Inserida a primeira derivada da curva de excitação.	111
Figura 5.13 – Excitação dos materiais MW-SrS:TR na região do UV-Vácuo. Inserida a primeira derivada das curvas.	112
Figura 5.14 – Excitação dos materiais FT-SrS:TR na região do UV-Vácuo. Inserida a primeira derivada das curvas.	112
Figura 5.15 – Excitação dos materiais FT-SrS:Eu ²⁺ TR na região do UV-Vácuo. Inserido a primeira derivada das curvas.	113
Figura 5.16 – Deconvolução da curva de excitação do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Sm ³⁺ na região de interesse.	114
Figura 5.17 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Ce ³⁺ e FT-SrS:Ce ³⁺ excitados na região do UV-Vácuo.....	115
Figura 5.18 – Emissão dos materiais MW-SrS:Ce ³⁺ e FT-SrS:Ce ³⁺ excitados na região do UV-Vácuo.	116
Figura 5.19 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Sm e FT-SrS:Sm excitados na região do UV-Vácuo.....	117
Figura 5.20 – Emissão dos materiais MW-SrS:Sm ³⁺ e FT-SrS:Sm ³⁺ excitados na região do UV-Vácuo.	117
Figura 5.21 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Eu ²⁺ e FT-SrS:Eu ²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.....	118
Figura 5.22 – Emissão dos materiais MW-SrS:Eu ²⁺ e FT-SrS:Eu ²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.	119
Figura 5.23 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Yb ²⁺ e FT-SrS:Yb ²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.....	120

Figura 5.24 – Emissão dos materiais MW-SrS:Yb ²⁺ e FT-SrS:Yb ²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.	121
Figura 5.25 – Emissão dos materiais MW-SrS:Eu ²⁺ ,TR (TR = Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ e Yb ³⁺) excitados na região do UV-Vácuo.	122
Figura 5.26 – Luminescência persistente dos materiais SrS:TR preparados pelo método assistido por micro-ondas, com excitação no UV-Vácuo.	123
Figura 5.27 – Luminescência persistente dos materiais SrS:TR preparados pelo método cerâmico, com excitação no UV-Vácuo.	125
Figura 5.28 – Luminescência persistente dos materiais SrS:Eu ²⁺ TR preparados pelo método assistido por micro-ondas, com excitação no UV-Vácuo.	126
Figura 5.29 – Luminescência persistente do Eu ²⁺ dopado nas matrizes SrS preparadas pelo método cerâmico e assistido por micro-ondas, com excitação no UV-Vácuo.	127
Figura 5.30 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Ce ³⁺ na borda-LIII do estrôncio	129
Figura 5.31 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Ce ³⁺ na borda-K do enxofre.	130
Figura 5.32 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Sm ³⁺ na borda-LIII do Sr.	131
Figura 5.33 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Sm ³⁺ na borda-K do S.	131
Figura 5.34 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu ²⁺ na borda-LIII do Sr.	133
Figura 5.35 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu ²⁺ na borda-K do S.	133
Figura 5.36 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu ²⁺ Ce ³⁺ na borda-LIII do Sr.	135
Figura 5.37 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu ²⁺ Ce ³⁺ na borda-K do S.	135
Figura 5.38 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu ²⁺ Sm ³⁺ na borda-LIII do Sr.	136
Figura 5.39 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu ²⁺ Sm ³⁺ na borda-K do S.	137
Figura 5.40 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Ce ³⁺ excitado na região de raios X macios.	138
Figura 5.41 – Emissão do material MW-SrS:Ce ³⁺ excitado na região de raios X macios.	139

Figura 5.42 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Sm ³⁺ excitado na região de raios X macios.....	139
Figura 5.43 – Emissão do material MW-SrS:Sm ³⁺ excitado na região de raios X macios.	140
Figura 5.44 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Eu ²⁺ excitado na região de raios X macios.....	141
Figura 5.45 – Emissão do material MW-SrS:Eu ²⁺ excitado na região de raios X macios.	141
Figura 5.46 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Eu ²⁺ ,Ce ³⁺ excitado na região de raios X macios.....	142
Figura 5.47 – Emissão do material MW-SrS:Eu ²⁺ Ce ³⁺ excitado na região de raios X macios.	143
Figura 5.48 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Eu ²⁺ Sm ³⁺ excitado na região de raios X macios.....	143
Figura 5.49 – Emissão do material MW-SrS:Eu ²⁺ Sm ³⁺ excitado na região de raios X macios. ...	144
Figura 5.50 – Luminescência persistente dos materiais preparados em forno de micro-ondas excitados na região da borda-K de absorção do enxofre.	145
Figura 5.51 – Luminescência persistente dos materiais preparados em forno de micro-ondas excitados a região da borda-LIII de absorção do estrôncio.	146
Figura 6.1 – Posicionamento dos níveis energéticos dos estados fundamentais e excitados dos íons terras raras divalentes e trivalentes dopados em sulfeto de estrôncio.....	149
Figura 6.2 – Mecanismo de luminescência persistente proposto para o material SrS:Eu ²⁺ ,TR ³⁺	150
Figura 6.3 – Mecanismo de luminescência persistente proposto para o material SrS:Ce ³⁺	151
Figura 7.1 – Espectros de emissão do sistema LED Azul + CAP-x%.....	155
Figura 7.2 – Diagrama de cromaticidade CIE do sistema LED azul + CAP.	155
Figura 7.3 – Espectros de emissão do sistema LED Ciano + CAP-x%.	157
Figura 7.4 – Diagrama de cromaticidade CIE do sistema LED ciano + CAP.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados no preparo dos materiais e sua procedência.....	57
Tabela 3.2 – Parâmetros de síntese para o material SrS:Eu ²⁺ ,TR preparados pelo método assistido por micro-ondas	60
Tabela 3.3 – Parâmetros de síntese para o material SrS:TR preparados pelo método assistido por micro-ondas.....	62
Tabela 3.4 – Parâmetros de síntese para os materiais SrS:TR preparados pelo método cerâmico.....	63
Tabela 4.1 Energia de formação de defeitos pontuais intrínsecos do sulfeto de estrôncio [89]	79
Tabela 5.1 – Duração da luminescência persistente observada em cada material com o aumento da concentração de co-dopantes.	106
Tabela 5.2 – Aumento da duração da luminescência persistente, em valores percentuais, pela adição de um íon terra rara co-dopante ao fósforo MW-SrS:Eu ²⁺	107

SUMÁRIO

1	Introdução	24
1.1	Espectroscopia e características das terras raras	27
1.2	Posição dos níveis de energia dos íons TR no bandgap	34
1.3	Defeitos em sólidos.....	36
1.4	Luminescência Persistente	40
1.5	Diodos Emissores de Luz - LEDs	43
2	Objetivos	48
3	Materiais e Métodos.....	50
3.1	Síntese pelo método cerâmico	50
3.2	Síntese pelo método assistido por micro-ondas	52
3.3	Reagentes	57
3.4	Preparo dos materiais luminescentes.....	57
3.4.1	Preparo dos materiais MW-SrS:Eu ²⁺ , TR (TR = Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ^{2+/3+} , Dy ³⁺ , Er ³⁺ , e Yb ^{2+/3+}) pelo método de síntese assistida por micro-ondas	57
3.4.2	Preparo dos materiais MW-SrS:TR (TR=Ce ³⁺ , Sm ^{2+/3+} , Eu ²⁺ e Yb ^{2+/3+}) pelo método de síntese assistida por micro-ondas	62
3.4.3	Preparo dos materiais FT-SrS:TR (TR = Ce ³⁺ , Sm ^{2+/3+} , Eu ²⁺ e Yb ^{2+/3+}) pelo método cerâmico	63
3.5	Parte instrumental	64
3.5.1	Difração de raio X em pó.....	64
3.5.2	Espectroscopia de Absorção de Raios X - Estrutura de alta resolução da borda de absorção (X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES)	64
3.5.3	Espectroscopia UV-Vis.....	65
3.5.4	Termoluminescência	66

3.5.5	Luminância	67
3.5.6	Análise dos materiais com luz síncrotron de baixa energia na região do UV-Vácuo.....	67
3.5.6.1	Luminescência Persistente com excitação na região do UV-Vácuo	68
3.5.6.2	Excitação dos materiais na região UV-Vácuo	68
3.5.6.3	Emissão dos materiais luminescentes com excitação UV-Vácuo	69
3.5.7.1	Luminescência Óptica Excitada por Raios X (X-ray Excited Optical Luminescence - XEOL)	69
3.5.7.2	Emissão dos materiais luminescentes com excitação de raios X macios	70
3.5.7.3	Luminescência persistente dos materiais com excitação de raios X macios	70
4	Caracterização	73
4.1	Estrutura cristalina do SrS	73
4.2	Difração de raio X em pó.....	74
4.3	Concentração de defeitos no SrS	79
4.4	Espectroscopia de absorção de raios X	84
4.4.1	XANES na borda-LIII dos íons terras raras	84
4.4.2	XANES na borda-K do enxofre	91
5	Propriedades Luminescentes e Luminescência Persistente.....	95
5.1	Espectroscopia UV-Visível	95
5.2	Termoluminescência	102
5.3	Luminância	103
5.4	Análise dos materiais com luz síncrotron na região do UV-Vácuo	110
5.4.1	Excitação dos materiais na região do UV-Vácuo por radiação síncrotron para a determinação do bandgap.....	110
5.4.2	Emissão dos materiais SrS:1%TR com excitação na região do UV-Vácuo	114
5.4.3	Luminescência Persistente com excitação na região do UV-Vácuo por radiação síncrotron	

5.5	Análise dos materiais com luz síncrotron na região de raios X macios	128
5.5.1	XEOL e XANES dos materiais SrS:TR (TR = Ce ³⁺ , Sm ³⁺ e Eu ²⁺) e SrS:Eu ²⁺ TR (TR = Ce ³⁺ e Sm ³⁺) preparados pelo método assistido por micro-ondas	129
5.5.2	Emissão dos materiais SrS:Eu ²⁺ TR (TR = Ce ³⁺ e Sm ³⁺) e SrS:TR (TR = Ce ³⁺ , Sm ³⁺ e Eu ²⁺) com excitação na região de raios X macios.....	137
5.5.3	Luminescência persistente com excitação na região de raios X macios por radiação síncrotron	144
6	Mecanismos de Luminescência Persistente	148
7	Aplicação com LED	154
8	Conclusões e Perspectivas.....	159
8.1	Conclusões	159
8.2	Perspectivas.....	161
9	Referências	164
	Anexos	172
	SÚMULA CURRICULAR.....	173

Capítulo 1

Introdução

Espectroscopia e características das terras raras

Posição dos níveis de energia dos íons TR no *bandgap*

Defeitos em sólidos

Luminescência persistente

Diodos emissores de luz - LEDs

1 Introdução

Os elementos Terras Raras (TR) compreendem os metais de transição do grupo dos lantanoides (Ln: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e os elementos Sc, Y e La. Esses elementos pertencem ao grupo 3 da tabela periódica e suas propriedades químicas são muito semelhantes entre si, o que dificulta a sua separação e purificação, conferindo-lhes o nome de terra rara. Esse termo é muitas vezes interpretado erroneamente, como uma referência à abundância desses elementos na crosta terrestre, e, ironicamente, as terras raras menos abundantes como o Tm (0,5 ppm) e o Lu (0,8 ppm) são muito mais abundantes do que elementos como Ag (0,07 ppm) e Bi (0,08 ppm) [1], [2].

O estado de oxidação predominante nos íons TR é o estado trivalente (Ln^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+}), entretanto, também é comum serem encontrados nos 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 Ln^{3+} é representada por $[\text{Xe}]4f^n$, variando de $4f^1$ a $4f^{14}$, do íon Ce^{3+} ao Lu^{3+} , conforme o número de elétrons n aumenta, seguindo o aumento do número atômico na tabela periódica.

Uma das principais características dos lantanoides é a blindagem efetiva do ambiente químico dos elétrons 4f exercida pelos elétrons mais externos nas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ [3]. A blindagem dos elétrons opticamente ativos confere às transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons lantanoides caráter atômico. Os espectros de excitação e emissão nos diversos compostos de terras raras apresentam linhas finas e bem definidas, mesmo quando os íons estão complexados, em solução ou no estado sólido, se diferenciando, assim, dos metais de transição do bloco d, que apresentam bandas largas de excitação e emissão por serem muito mais susceptíveis ao ambiente químico ao redor deles [4]–[6].

Compostos de terras raras têm uma vasta aplicação em nosso cotidiano e estão direta ou indiretamente presentes em nossas vidas, como no simples acender de uma lâmpada LED em nossas residências até o imageamento de células tumorais em um diagnóstico clínico. As propriedades intrínsecas das terras raras têm grande versatilidade de aplicações, como catalisadores automotivos, craqueamento de petróleo, materiais magnéticos, lasers, materiais luminescentes, LEDs e OLEDs, bioensaios, tubos de raios catódicos, etc [7]–[14].

A partir da década de 90, um estudo feito sobre uma nova geração de materiais luminescentes que apresentam o fenômeno de luminescência persistente abriu um novo leque de pesquisa e desenvolvimento de compostos de terras raras [15]. Os materiais que apresentam esse fenômeno continuam emitindo luz após cessada a fonte de excitação, esta podendo ser luz visível, UV, raio X, etc. A luminescência persistente pode ter duração de apenas alguns segundos, minutos ou até mesmo diversas horas, em alguns casos. Essa gama de possibilidades permite que os materiais persistentes sejam aplicados em sinalizações de emergência, tintas luminescentes, detectores de radiação, sensores de temperatura e pressão, marcadores para bioensaios, entre outros [16]–[21].

Mesmo com grandes avanços no estudo dos mecanismos de luminescência persistente, esse fenômeno ainda não está completamente esclarecido. De maneira geral, é consenso que defeitos pontuais nesses compostos são os principais responsáveis pelo armazenamento de energia luminosa. Porém, ainda há algumas divergências nas proposições dos mecanismos, ora por haver mais de uma rota possível para o fenômeno ocorrer, ora por haver diversas possibilidades de matrizes com *bandgaps* diferentes e diversos dopantes com características intrínsecas que podem favorecer um ou outro mecanismo [22]–[29].

Os materiais luminescentes podem ser produzidos por alguns métodos sintéticos [30] já conhecidos e bem documentados, como: cerâmico [31], Pechinni [32], sol-gel [33], [34], co-precipitação [31] e combustão [35], [36]. Cada método tem a sua particularidade, bem como vantagens e desvantagens que irão viabilizar ou não sua utilização na síntese de determinados materiais. Outro método de síntese muito interessante que surgiu na década de 80 e desde então vem sendo estudado e aprimorado é o de aquecimento assistido por radiação de micro-ondas. A síntese e estabilização de alguns materiais só foi possível mediante a utilização desse método, que é baseado no aquecimento dielétrico dos materiais e apresenta uma alta taxa de aquecimento e um tempo de síntese muito curto [37]–[39].

Esse trabalho visa buscar novos métodos de síntese que proporcionem uma redução no consumo de tempo e energia e entreguem um material com as mesmas propriedades daqueles sintetizados por métodos tradicionais, ou ainda melhores. Assim, será apresentado o estudo realizado nos materiais luminescentes persistentes de matriz de sulfeto de estrôncio dopados com íons terras raras, sintetizados pelo método de síntese assistida por micro-ondas e pelo método cerâmico, a fim de comparação e validação do novo método proposto, mais rápido e conveniente. Técnicas como espectroscopia na região do UV vácuo por radiação Síncrotron (VUV) e absorção de raios X (XAS), realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, foram complementares às técnicas convencionais de espectroscopia na região do visível (UV-Vis) e difração de raios X (DRX) para estudo e entendimento das características estruturais e luminescente dos materiais preparados.

Finalmente, um mecanismo para fenômeno de luminescência persistente será proposto para os materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$, baseado nos dados experimentais coletados juntamente com os estudos de luminância e termoluminescência.

1.1 Espectroscopia e características das terras raras

Os lantanoides apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{n+1}6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$, logo, seus elétrons de valência encontram-se nas subcamadas 5d e 6s [2], [3]. O estado de oxidação mais comum dos íons lantanoides é o trivalente, entretanto, a distribuição eletrônica na subcamada 4f tem um papel importante na estabilização de íons lantanoides divalentes e tetravalentes, dependendo se esse orbital estiver vazio, semipreenchido ou preenchido. Isso é facilmente observado na **Figura 1.1** ao se comparar as energias de ionização (EI) da série dos lantanoides [40].

A primeira e segunda EI são relativamente baixas, de forma que as configurações TR^0 e TR^{1+} são muito pouco estáveis. Por outro lado, observando a terceira EI, nota-se que o Eu e o Yb são os mais difíceis de serem ionizados pela terceira vez, justamente porque o $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$ e o $\text{Yb}^{2+} (4f^{14})$ têm a subcamada 4f semipreenchida e preenchida, respectivamente, tornando essas duas espécies estáveis. O Sm^{2+} e o Tm^{2+} , que também apresentam uma terceira EI alta, podem aparecer em determinados sistemas, mesmo com configuração $(4f^6)$ e $(4f^{13})$, respectivamente [41], [42]. Analogamente, observando a quarta EI, nota-se que Ce, Pr e Tb são os mais fáceis de serem ionizados pela quarta vez, por terem uma EI menor, de modo que o $\text{Ce}^{\text{IV}} (4f^0)$ e o $\text{Tb}^{\text{IV}} (4f^7)$ tenham a subcamada 4f vazia e semipreenchida, respectivamente, tornando essas espécies estáveis. O $\text{Pr}^{\text{IV}} (4f^1)$ também é estável por ser relativamente fácil de ionizá-lo. Esses elementos são geralmente comercializados na forma tetravalente (CeO_2) ou mista (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) devido à oxidação que ocorre durante o aquecimento para a produção de seus óxidos.

Figura 1.1 – Energias de ionização dos elementos terras raras.

Fonte: COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, 2006. [40]

Uma das características dos íons terras raras trivalentes é a fraca interação entre elétrons da subcamada 4f, fazendo com que a carga nuclear efetiva aumente com o aumento do número atômico, causando o que é chamado de “contração dos lantanoides”. Isso se dá, pois o aumento periódico do número de elétrons não compensa o aumento periódico da atração nuclear, de forma que a nuvem eletrônica irá se contrair cada vez mais. Por exemplo, o raio iônico do lantânio é 1,03 Å e o raio iônico do lutécio é 0,86 Å, ambos com número de coordenação 6. Essa diferença fará com que os elementos mais distantes entre si apresentem propriedades químicas ligeiramente diferentes, como número de coordenação máximo, 12 para o La^{3+} e 9 para o Lu^{3+} [43].

A principal característica dos íons terras raras é a blindagem do ambiente químico que os elétrons mais externos $5s^2$ e $5p^6$ exercem sobre os elétrons $4f^n$, mais

próximos ao núcleo, como pode ser observado na **Figura 1.2** em termos de densidade eletrônica em função do raio [44].

Figura 1.2 – Distribuição da densidade eletrônica em função da distância radial do núcleo até os orbitais dos elementos terras raras.

Fonte: ENZONGA YOCA, S. *J of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45, 2012. [44]

A blindagem do ambiente químico impede a sobreposição eficaz do orbital f com os orbitais dos ligantes, conferindo um forte caráter iônico aos sistemas contendo íons terras raras. E é justamente por haver uma sobreposição tão pequena do orbital 4f com os ligantes, que o desdobramento por conta do campo ligante dos subníveis $^{2S+1}L_J$ desses orbitais é da ordem de 200 cm^{-1} . Em contrapartida, os elementos de configurações 3d, 4d e 5d, que apresentam uma boa sobreposição de seus orbitais com orbitais dos ligantes, têm um desdobramento da ordem de $\sim 15000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 20000\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 25000\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, muito maior do que nas terras raras [11]. Este pequeno desdobramento do orbital 4f faz com que as transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$ mostradas na **Figura 1.3** tenham caráter atômico, por apresentarem linhas espectrais finas de excitação e emissão, que são características dos níveis energéticos dos íons TR, com fraco efeito nefelauxético, o que possibilita que íons TR

sejam utilizados como sondas espectroscópicas e marcadores, devido à facilidade de interpretação de seus dados espectrais [46].

Figura 1.3 – Diagrama parcial dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} .

Fonte: RODRIGUES, L. C. V. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2012. [46]

As transições $4f \rightarrow 4f$ são proibidas pela regra de Laporte por terem a mesma paridade $\Delta l = 0$. Porém, essa regra pode ser relaxada quando o íon TR se encontra na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Nesse caso, ocorre uma mistura dos estados $4f$ e $5d$, que relaxam essa regra de seleção. Assim, as transições intraconfiguracionais ocorrerão pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, conferindo a essas transições baixa intensidade de absorção

e emissão, além de um tempo de vida relativamente alto para os estados excitados, da ordem de ms [47].

Já os íons terras raras divalentes, como Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+} , e alguns trivalentes que tendem a oxidar como o Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} , podem apresentar transições interconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ de menor energia na região do UV-Visível. Essas, ao contrário das transições $4f \rightarrow 4f$, são permitidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), e por isso apresentam alta intensidade de absorção e emissão de luz, além de tempos de vida muito curtos dos estados excitados, variando da ordem de ns para o Ce^{3+} a μs para Eu^{2+} e Tb^{3+} .

Como o orbital 5d é mais externo, há uma sobreposição eficiente deste com os orbitais ligantes e, conseqüentemente, um forte efeito nefelauxético [48]. Portanto, seus espectros irão apresentar bandas largas de absorção e emissão. No íon TR livre há uma grande diferença energética (*gap*) entre o estado fundamental do orbital $4f^n$ e o estado excitado $4f^{n-1}5d^1$. Entretanto, o orbital 5d está sujeito a um maior desdobramento causado pela ação do campo ligante, resultando, assim, em uma aproximação dos estados $4f^n$ e $4f^{n-1}5d^1$. Para o Ce^{3+} inserido em uma matriz de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, o *gap* energético cai de $\sim 50000 \text{ cm}^{-1}$ para $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$, possibilitando, assim, a sua absorção e emissão de luz na região do espectro visível [49], como pode ser visto na **Figura 1.4**.

Figura 1.4 – Desdobramento do orbital 5d do Ce^{3+} na matriz $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Tal efeito leva à diminuição do gap energético entre os níveis 4f e 5d.

Fonte: DORENBOS, P. *Journal of Luminescence*, 134, 310-318, 2013. [49]

A **Figura 1.4** exibe, na esquerda, o *gap* para o íon livre. Ao se inserir o Ce^{3+} na matriz o nível energético do orbital 5d diminui para $\sim 46000 \text{ cm}^{-1}$, que será desdobrado dada a simetria do sítio em questão em $10Dq$ e, finalmente, ocorrerá um deslocamento Stokes e a emissão do estado excitado $4f^05d^1$ de menor energia para o estado fundamental $4f^1$ ($^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$).

A **Figura 1.5** ilustra bem as diferenças entre as transições intra e interconfiguracionais para o íon Eu^{3+} e Eu^{2+} como dopantes em uma matriz de sulfeto de cálcio [50]. No primeiro caso, o Eu^{3+} apresenta linhas finas e pouco intensas de emissão, características das transições $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ devido ao pequeno desdobramento dos subníveis do orbital 4f. No segundo caso, o Eu^{2+} apresenta uma banda intensa de emissão referente à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de configuração $^8S_{7/2}$, que se alarga devido ao grande número de diferentes estados vibracionais possíveis e à quebra de degenerescência do orbital 4f.

Figura 1.5 – Espectros de emissão do Eu^{2+} e Eu^{3+} dopados na matriz CaS e diagrama de energia das transições 4f-4f e 4f-5d.

Fonte adaptada: CHOI, H. *Journal of Solid State Chemistry*, 138, 149-153, 1998. [50]

Sendo assim, a matriz dopada com íons terras raras desempenha um papel fundamental quando se trabalha com transições 4f→5d, visto que suas propriedades químicas, como caráter iônico/covalente, distância de ligação e campo ligante, terão influência direta nas propriedades luminescentes dos materiais. Por exemplo, nesse trabalho serão estudados materiais do tipo SrS:Eu^{2+} , que terão emissão em aproximadamente 620 nm [26]. Isso ocorre principalmente porque o sulfeto tem um forte caráter covalente, o que irá diminuir substancialmente o *gap* energético entre o estado fundamental 4f⁷ e o estado excitado 5d¹, devido a um forte efeito nefelauxético. Além disso, o orbital 5d também será desdobrado pelo campo cristalino do sulfeto de estrôncio, que mesmo sendo relativamente fraco, irá contribuir para uma aproximação ainda maior entre os níveis 4f→5d. Por algum tempo, acreditou-se que a emissão 4f⁶5d¹→4f⁷ do Eu^{2+} na região do vermelho era impossível, já que isso implicaria justamente nessa grande aproximação entre os níveis energéticos. Na época, materiais luminescentes dopados com Eu^{2+} geralmente apresentavam emissão na região do azul e do verde. Mesmo não sendo um feito inédito, a emissão do material

SrS:Eu²⁺ em 620 nm é incomum, e será explorada na obtenção de luz branca com LEDs.

1.2 Posição dos níveis de energia dos íons TR no *bandgap*

Os níveis energéticos do íon dopante em uma matriz inorgânica são de grande importância no entendimento das propriedades fotônicas dos materiais luminescentes, pois estes terão participação direta nas energias de absorção e emissão de luz do material em questão. A posição dos níveis fundamentais dos íons TR²⁺ e TR³⁺ variam sistematicamente do La ao Lu [51]. Essa variação sistemática pode ser entendida em termos de propriedades intrínsecas das terras raras, como a energia de ionização e sua forte relação com a distribuição eletrônica do orbital 4f desses elementos, de forma que a posição relativa dos níveis fundamentais não será influenciada por efeitos externos, como o campo ligante da matriz hospedeira. Essa independência fará com que os níveis energéticos do orbital 4f mostrado na **Figura 1.6** sigam um padrão semelhante ao apresentado na **Figura 1.1**. É interessante notar que as posições energéticas dos níveis mais baixos de energia dos orbitais 5d ao longo da série dos lantanoides é praticamente constante, isso ocorre, pois a forte interação do orbital 5d com o campo cristalino não sofre grandes alterações na série dos lantanoides [52].

Figura 1.6 – Posições dos níveis energéticos dos íons terras raras dentro do bandgap. 1) Estado fundamental TR^{3+} ; 2) Estado excitado $4f^{n-1}5d^1 TR^{3+}$; 3) Estado fundamental TR^{2+} ; 4) Estado excitado $4f^{n-1}5d^1 TR^{2+}$.

Fonte: DORENBOS, P. *Journal of Luminescence*, 122-123, 315-317, 2007. [51]

Existem várias formas de se determinar a posição dos níveis fundamentais dos íons TR^{2+} e TR^{3+} em relação à banda de valência de uma matriz. A diferença de energia entre os níveis fundamentais $4f^n$ e a banda de valência pode ser determinada, por exemplo, através das espectroscopias fotoeletrônicas excitadas por ultravioleta (UPS) e por raios X (XPS) [53], [54]. Já as medidas de fotocondutividade permitem determinar a diferença energética entre a base da banda de condução e os níveis de energia dos íons TR [55]. Os experimentos de absorção de estados excitados ou os estudos de supressão de luminescência permitem a obtenção de informações das transições do nível excitado $5d$ para a banda de condução [56]. Por fim, também é

possível se obter a posição dos níveis eletrônicos dos íons TR^{2+} e TR^{3+} em relação à banda de valência através do estudo espectral de absorção das bandas de transferência de carga (LMCT) [52], [57]. Como as posições das energias dos níveis fundamentais do orbital 4f variam sistematicamente, é possível determinar a energia de todos os íons terras raras em uma determinada matriz a partir do dado de um único TR.

1.3 Defeitos em sólidos

Um cristal perfeito é aquele em que todas as possíveis posições de sua rede cristalina estão ocupadas por um átomo ou um íon. Não há espaços vazios ou elementos fora de posição que comprometam a perfeição da estrutura cristalina. Entretanto, por mais cuidadoso que seja o preparo desses materiais, todos os cristais apresentam um certo número de defeitos. Pela segunda lei da termodinâmica, um cristal perfeito só pode existir a 0 K. Para qualquer temperatura acima do zero absoluto, a probabilidade de existir algum tipo de defeito na rede cristalina é termodinamicamente favorável [58].

Esses defeitos podem ser classificados como: *i)* adimensionais, ou defeitos pontuais, que ocorrem na forma de lacunas, átomos intersticiais e impurezas; *ii)* unidimensionais, são os defeitos em linha, chamados de discordâncias; *iii)* bidimensionais, são os defeitos planares, como os contornos de grão; *iv)* tridimensionais, são os defeitos volumétricos, como poros e trincas [58]. Neste trabalho serão explorados apenas os defeitos pontuais.

Quando um átomo é ejetado do interior de um cristal para a superfície, ele deixa um espaço vazio na rede cristalina, formando uma lacuna. Em equilíbrio ($\Delta G = 0$), a

formação de defeitos será proporcional à temperatura e à constante de formação de defeitos intrínseca de cada material, pois, se a atividade da rede a_{rede} tender a 1 por ser um sólido puro, a constante de equilíbrio K será proporcional à atividade de defeitos $a_{defeitos}$, como mostrado nas **Equações 1 e 2**.

$$(1) \quad \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$(2) \quad K = \frac{a_{defeitos}}{a_{rede}}$$

A formação de defeitos está diretamente relacionada com o aumento da entalpia do sistema ($\Delta H > 0$), devido à quebra do retículo cristalino e à formação de ligações químicas dos íons ejetados para a superfície do material, e com o aumento de entropia do sistema ($\Delta S > 0$). Consequentemente, como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a energia livre de formação de defeitos será mais negativa com o aumento da temperatura. Esses fatores irão determinar a energia de formação de defeitos pontuais em uma estrutura cristalina ϵ_V , que posteriormente será utilizada no cálculo da concentração de defeitos nos materiais [58].

Uma notação útil e amplamente utilizada na área de materiais luminescentes é a notação de Kröger-Vink [59], que vem na forma de A_B^C , onde A é o elemento alvo, seja um cátion (M^+), um ânion (X^-), uma lacuna (V), um elétron (e) ou um buraco (h). B é o sítio em que este elemento se encontra, seja o sítio do cátion (M^+), o sítio do ânion (X^-) ou um interstício (i). C é a carga aparente do elemento na posição em que

ele se encontra, seja uma carga positiva ($\bullet$), uma carga negativa ($'$) ou uma carga neutra (X).

Vale lembrar que a carga aparente leva em consideração a carga que deveria haver naquela posição caso fosse um cristal perfeito. Logo, uma lacuna gerada pela ausência de um cátion tem carga negativa, e uma lacuna gerada pela ausência de um ânion tem carga positiva. Por exemplo, supondo um cristal de MgF_2 , a ausência de um íon Mg^{2+} gera uma lacuna do tipo (V_{Mg}'') e a ausência de um íon F^- gera uma lacuna do tipo $(V_F^\bullet)$.

Em sólidos iônicos, os defeitos pontuais ocorrem de tal forma que a neutralidade de carga do cristal seja preservada. Logo, em um cristal de cloreto de sódio contendo íons Na^+ e Cl^- , não poderá haver apenas uma lacuna de Na^+ (V_{Na}') ou uma lacuna de Cl^- ($V_{Cl}^\bullet$), pois estas desestabilizariam a rede cristalina com uma carga aparente negativa e positiva, respectivamente. A solução desse problema é a ocorrência de defeitos em pares de cátions e ânions. Assim, se um íon Na^+ e um íon Cl^- formam duas lacunas, a neutralidade do cristal é mantida. A esse tipo de defeito dá-se o nome de defeito de Schottky.

Existe, porém, outra maneira de se atingir essa neutralidade sem que um par de íons seja removido. Supõe-se um íon Na^+ saindo de sua posição na rede cristalina e gerando uma lacuna com carga aparente negativa (V_{Na}'). Esse íon pode ocupar uma posição intersticial, que terá uma carga aparente positiva ($\text{Na}_i^\bullet$), logo, a neutralidade é mantida. A esse tipo de defeito dá-se o nome de defeito de Frenkel.

Em um sólido iônico de fórmula MX, a energia necessária para se formar um defeito de Schottky ϵ_s é dada pela **Equação 3**, sendo ϵ_{vM} a energia de formação de vacâncias catiônicas e ϵ_{vX} a energia de formação de vacâncias aniônicas:

$$(3) \quad \epsilon_s = \epsilon_{vM} + \epsilon_{vX}$$

Obedecendo a condição de equilíbrio, tem-se a concentração de defeitos de Schottky X_v em termos de ϵ_s e da temperatura T, dada pela **Equação 4**:

$$(4) \quad X_v = X_{vM} = X_{vX} = e^{\frac{-\epsilon_s}{2kT}}$$

Paralelamente, a concentração de defeitos de Frenkel é dada pela **Equação 5** para o defeito de Frenkel catiônico X_{vM} em termos de ϵ_{FM} , e pela **Equação 6** para o defeito de Frenkel aniônico X_{vX} em termos de ϵ_{FX} :

$$(5) \quad X_{vM} = X_{iM} = e^{\frac{-\epsilon_{FM}}{2kT}}$$

$$(6) \quad X_{vX} = X_{iX} = e^{\frac{-\epsilon_{FX}}{2kT}}$$

Assim, quanto maior for a energia de formação de defeitos pontuais, menor será a concentração destes em um sólido cristalino. Fatores como raio iônico e a carga dos íons são determinantes no cálculo da energia de formação de defeitos, pois ela está relacionada diretamente com a força de ligação entre os íons e a energia de

coesão da rede. Por exemplo, a razão entre os raios iônicos em um sólido de fórmula MX irá favorecer a formação de um ou outro tipo de defeito, visto que raios iônicos similares favorecem a formação de defeitos de Schottky. A energia de formação de defeitos de Frenkel, nesse caso, será maior, o que implica em uma menor concentração de defeitos de Frenkel [58].

1.4 Luminescência Persistente

A luminescência persistente é um fenômeno no qual um material continua emitindo luz por um determinado intervalo de tempo após cessada a irradiação, podendo variar de minutos a várias horas. A fonte utilizada para excitar esses materiais luminescentes pode estar na região do visível, ultravioleta, raios X ou radiação gama.

Muitas vezes a luminescência persistente é confundida com a fosforescência devido ao seu tempo de duração. Entretanto, tratam-se de dois fenômenos distintos. Na fosforescência de materiais orgânicos, o tempo longo de emissão ocorre devido à transição proibida por spin ($\Delta S \neq 0$) de um estado tripleto para um estado singleto, enquanto a longa duração da emissão de luz nos materiais com luminescência persistente se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas (*traps*). Essa energia luminosa armazenada é liberada com o ganho de energia térmica, portanto, a luminescência persistente é um tipo de luminescência termoestimulada [16].

O fenômeno da luminescência persistente foi primeiramente documentado no século XVII, em 1603, quando o italiano Vincenzo Cascariolo preparou a pedra de Bolonha a partir da calcinação de um mineral do Monte Padermo. Este material foi

posteriormente identificado como BaS:Cu^+ , preparado a partir da redução do BaSO_4 [60]. Ao longo dos séculos seguintes, diversos materiais que apresentavam luminescência persistente foram descobertos, dentro eles o ZnS , que foi comercializado durante boa parte do século XX. Diversas matrizes de sulfetos de metais alcalinos terrosos MS (M: Ca, Sr, Ba) foram desenvolvidas, e a intensidade de sua luminescência foi melhorada pela dopagem com diferentes íons (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Ce^{3+} , Eu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}). Estes materiais ficaram conhecidos como fósforos de Lenard [61], [62], porém tinham uma desvantagem comercial por sua sensibilidade à umidade.

Em 1996 foi iniciada a pesquisa sobre uma nova geração de materiais com luminescência persistente, com destaque para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ que exibia luminescência persistente por algumas horas [15]. Posteriormente, diversos materiais baseados em matrizes dopadas com Eu^{2+} e co-dopados com íons TR^{3+} foram reportados. Dentre eles estão os aluminatos de metais alcalinos terrosos $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (M: Ca, Ba), que apresentam diferentes cores de emissão, como azul (Ca) e verde-azulado (Ba) [63], [64]. Para aprimorar a eficiência da luminescência persistente, novos materiais foram desenvolvidos como $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ [65] e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [66] que exibem luminescência persistente por mais de 24 h.

Com o aumento do interesse da comunidade científica pelos materiais com luminescência persistente, surgiram também novos mecanismos para explicar este fenômeno. A **Figura 1.7** mostra o desenvolvimento dos mecanismos de luminescência persistente propostos para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [26]. Em 1996 Matsuzawa propôs que o armazenamento de energia ocorre pelo armadilhamento de um buraco no íon Dy^{3+} que migra via banda de valência formando um par $\{\text{Dy}^{4+} + \text{Eu}^+\}$. Em 2003 Aitasalo propôs que a excitação do material gera pares de $\{e^- + h^+\}$ armadilhados em

vacâncias na matriz que, ao se recombinarem com ganho de energia térmica, excitam o Eu^{2+} por transferência de energia. Em 2005 Dorenbos propôs que o elétron excitado do íon Eu^{2+} migra via banda de condução para ser armadilhado pelo Dy^{3+} , formando um par $\{\text{Eu}^{3+} + \text{Dy}^{2+}\}$ que se recombina com ganho de energia térmica para emitir luz.

Figura 1.7 – Evolução dos mecanismos de luminescência persistente do Eu^{2+} ao longo do tempo.

Fonte: VAN DEN EECKHOUT, K. *Materials*, 3, 2536-2566, 2010. [26]

Atualmente, o mecanismo mais aceito pela comunidade científica foi desenvolvido por Aitasalo em 2006 e considera como armadilhas tanto os níveis energéticos dos íons $\text{TR}^{3+/2+}$, como os defeitos do tipo ($V_O^{\bullet\bullet}$). Essas vacâncias são formadas por compensação de carga e pela rota sintética. O mecanismo propõe que:

- o elétron do íon Eu^{2+} é excitado do nível fundamental $4f^7(^8S_{7/2})$ para os níveis excitados $4f^6 5d^1$ parcialmente sobrepostos com a banda de condução da matriz;
- a migração do elétron dos níveis excitados $4f^6 5d^1$ para a banda de condução gera uma

espécie Eu^{3+} ou um par $\{\text{Eu}^{2+} + \text{h}^+\}$; *iii*) o elétron é capturado pelas armadilhas liberando energia térmica, podendo migrar de uma armadilha para a outra com a perda ou ganho de energia térmica. Nesse caso, o íon Dy^{3+} também pode atuar como armadilha, armazenando um elétron formando o íon Dy^{2+} ou o par $\{\text{Dy}^{3+} + \text{e}^-\}$. O processo reverso da armadilha para a banda de condução ocorre com ganho de energia térmica controlado por kT ; *iv*) o elétron então se recombina com a espécie Eu^{3+} ou o par $\{\text{Eu}^{2+} + \text{h}^+\}$ formando novamente a espécie Eu^{2+} , que retorna para o estado fundamental por meio de um decaimento radiativo, gerando a emissão da luminescência persistente.

Apesar do mecanismo ter sido desenvolvido para materiais contendo Eu^{2+} como centro emissor, a ideia geral pode ser extrapolada para diferentes íons como Ti^{3+} e TR^{3+} em diferentes matrizes [27], [29], [67].

1.5 Diodos Emissores de Luz - LEDs

No começo do século XX, emissões de luz provenientes de materiais sólidos, causadas pela passagem de corrente elétrica, foram relatadas e denominadas eletroluminescência. Pelo fato da eletroluminescência poder ocorrer à temperatura ambiente, este fenômeno é fundamentalmente diferente da incandescência, na qual a radiação visível é emitida em materiais aquecidos a altas temperaturas. Neste contexto nasceu o primeiro LED, sigla para *Light-Emitting Diode*, ou diodo emissor de luz. Introduzido como um componente eletrônico prático desde 1962, os LEDs mais antigos emitiam luz vermelha de baixa intensidade [68], porém já existem versões modernas que emitem desde o ultravioleta [69], passando pelo visível [70], [71] e até o infravermelho [72], com brilho muito intenso.

Na última década, tem-se observado um crescente desenvolvimento de LEDs que emitem luz azul baseados em GaN [70], [73], [74], o que alavancou a tecnologia de emissores de luz branca aplicados em iluminação de estado sólido, ou *solid-state lighting*, gerando uma grande economia de energia elétrica com iluminação. Atualmente, os LEDs possuem de 2 a 10 vezes a eficiência de lâmpadas fluorescentes e incandescentes, respectivamente. Dessa forma, os LEDs têm papel importantíssimo no combate ao aquecimento global por meio da redução do consumo de energia [75], [76].

Na fabricação de dispositivos emissores de luz branca a partir de LEDs, têm sido adotadas diversas estratégias, exemplificadas na **Figura 1.8** [77], como a combinação de diferentes chips de LEDs com diferentes cores de emissão (vermelho, verde e azul) [78], o uso de LED UV de maior energia combinado com fósforos RGB para gerar espectro largo de luz visível de menor energia [79], e a utilização de fósforos para converter a luz do LED azul em luz na região do amarelo, com bandas de emissão largas, gerando luz branca de alta intensidade [80], [81].

Neste trabalho será abordado o esquema **c** da **Figura 1.8**, que é atualmente o sistema mais utilizado para iluminação de estado sólido, devido à alta eficiência do LED azul e dos fósforos disponíveis no mercado. Os esquemas **a** e **b** ainda apresentam diversas barreiras a serem vencidas no âmbito de alcançar uma transferência eficiente de energia entre os fósforos, aumentar a eficiência dos LEDs vermelho e verde, e elucidar um *design* complexo de circuitos eletrônicos que propiciem o uso adequado do LED [77].

Figura 1.8 – Esquemas das três estratégias principais para obtenção de luz branca. **a)** sistema com três chips de LEDs RGB vermelho, verde e azul; **b)** sistema com LED UV e três fósforos RGB; **c)** sistema com LED azul e fósforo amarelo.

Fonte: George, N. C. *Annual Review of Materials Research*, 43, 481-501, 2013.

O dispositivo LED + fósforo baseia-se na aplicação de uma camada do fósforo por cima do LED azul, de modo que parte da emissão azul atravessasse essa camada inalterada, ao mesmo tempo que o fósforo converte parte da emissão azul em uma banda larga de emissão no amarelo, ilustrado na **Figura 1.9**. A combinação dessas duas radiações resulta em luz branca.

Deve-se ressaltar que a propriedade mais importante nos LEDs é a eficiência de conversão da energia elétrica em luz, o que nos dias atuais torna-se ainda mais urgente devido à necessidade de gerar tecnologias que consumam menos energia. Neste contexto, está inserida a iluminação no estado sólido [81], que utiliza LEDs de alto brilho como fontes de excitação em dispositivos emissores de luz branca de forma altamente eficiente e barata. As maiores vantagens da utilização de fósforos são:

grande eficiência, tempos de vida longos, estabilidade física, design livre de mercúrio e estabilidade de cor [82].

Figura 1.9 – Representação de um espectro de emissão de um dispositivo LED + fósforo que combina a emissão azul do LED com a emissão amarela do fósforo, gerando luz branca.

Fonte: George, N. C. *Annual Review of Materials Research*, 43, 481-501, 2013. [76]

A proposta deste trabalho é resgatar os estudos dos fósforos de Lenard, os sulfetos de metais alcalinos terrosos, dando prioridade para o estrôncio. Sua dopagem foi feita com Eu^{2+} , que apresenta transição 4f-5d de alta intensidade de emissão e absorção na região do visível, sendo que o material apresenta boa absorção de luz na região do LED azul (460 nm). O aumento da eficiência da luminescência persistente dos materiais se dará pela co-dopagem do SrS:Eu^{2+} com íons TR^{3+} . Para contornar a barreira da suscetibilidade à umidade desses materiais, foi feito seu encapsulamento em um polímero que não altera as propriedades fotoluminescentes do fósforo e que o isola efetivamente do ambiente ao seu redor.

Capítulo 2

Objetivos

2 Objetivos

Este mestrado tem como principais objetivos sintetizar matrizes inorgânicas dopadas com íons terras raras que apresentem luminescência persistente, e propor um mecanismo para este fenômeno baseado em um estudo aprofundado de suas propriedades espectroscópicas. Além disso, estudar a viabilidade de aplicação desses materiais com LEDs em dispositivos de iluminação de estado sólido para geração de luz branca.

Especificamente:

- Desenvolver e otimizar a síntese no estado sólido do sulfeto de estrôncio assistida por forno de micro-ondas e compará-la com o método cerâmico. Os materiais preparados serão SrS:TR (TR = Ce^{3+} , $\text{Sm}^{2+/3+}$, Eu^{2+} , e $\text{Yb}^{2+/3+}$) e SrS: Eu^{2+} TR (TR = Ce^{3+} , Nd^{3+} , $\text{Sm}^{2+/3+}$, Dy^{3+} , Er^{3+} , e $\text{Yb}^{2+/3+}$).
- Caracterizar os materiais luminescentes SrS:TR e SrS: Eu^{2+} ,TR através das seguintes técnicas: difração de raios X em pó (DRX), absorção de raios X (XANES – estrutura de absorção de raios X próximo a borda), espectroscopia eletrônica de excitação e emissão nas regiões de UV-Vácuo (VUV) e UV-visível (UV-vis), termoluminescência e luminância.
- Desenvolver um mecanismo para o fenômeno de luminescência persistente dos materiais preparados SrS: Eu^{2+} e SrS: Eu^{2+} ,TR.
- Estudar a viabilidade de aplicação dos materiais luminescentes encapsulados no polímero Sylgard®184 em LEDs, e montar um dispositivo LED + SrS: Eu^{2+} ,TR + Sylgard®184.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Síntese pelo método cerâmico

Síntese pelo método assistido por micro-ondas

Reagentes

Preparo dos materiais luminescentes

Parte instrumental

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram preparados os materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}$ ($\text{TR} = \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{2+/3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{e Yb}^{2+/3+}$) pelo método de aquecimento dielétrico assistido por micro-ondas. Os materiais SrS:TR ($\text{TR} = \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{2+/3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{e Yb}^{2+/3+}$) foram preparados pelo método cerâmico e também pelo método de aquecimento dielétrico assistido por micro-ondas, com o objetivo de comparar os dois métodos de síntese, analisando a influência de cada um na estrutura desses materiais e em suas propriedades fotônicas.

3.1 Síntese pelo método cerâmico

O método mais simples e amplamente utilizado para se preparar materiais luminescentes é o método cerâmico, que consiste em aquecer os precursores sólidos por um determinado intervalo de tempo, de modo que a energia a eles fornecida permita a mobilidade dos íons presentes na mistura e a posterior formação do produto desejado. Apesar desse método ser utilizado tanto na indústria quanto em pesquisa, no preparo de diversos materiais como óxidos bi-metálicos, sulfetos, nitretos e aluminossilicatos [31], principalmente devido à sua simplicidade e ao ótimo controle de temperatura do meio reacional, o método cerâmico apresenta algumas desvantagens, como o alto gasto de energia decorrente das altas temperaturas e longos tempos de síntese demandados.

Os materiais preparados geralmente apresentam um número de coordenação que varia de 4 a 12, dependendo de sua complexidade, tamanho e carga iônica. Isso faz com que uma grande quantidade de energia seja necessária para se superar a energia de rede dos precursores, para que os cátions possam se difundir e ocupar

novas posições na matriz formada. Como as reações no estado sólido acontecem apenas na interface dos dois sólidos, uma vez que essa interface tenha reagido completamente, a reação continuará conforme os íons precursores se difundam e atinjam a superfície formada. É de se imaginar que esse processo seja muito lento, por isso temperaturas altas são desejáveis nas sínteses no estado sólido de modo geral, já que a velocidade de formação dos produtos aumenta com o aumento da taxa de difusão dos reagentes. Por conta disso, é crucial que os precursores sejam muito bem triturados e homogeneizados antes da síntese para maximizar a superfície de contato entre os reagentes e diminuir a distância que estes irão percorrer. Uma prática bem comum é interromper a síntese no meio para que uma nova trituração e homogeneização do material seja feita, para garantir uma maior pureza do produto final [31].

O aparato experimental utilizado no preparo dos materiais pelo método cerâmico é ilustrado na **Figura 3.1**. Um tubo de quartzo com dimensões de 30 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro na parte mais larga, e 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro na parte mais fina, foi inserido dentro da cavidade do forno tubular para concentrar e direcionar a atmosfera de H_2/N_2 utilizada na redução dos precursores. O material foi espalhado da maneira mais homogênea possível dentro da barquinha de alumina para maximizar a exposição dos precursores à atmosfera redutora. Mesmo que a concentração de H_2 seja baixa (95% N_2 / 5% H_2), a coifa de exaustão permanece ligada durante todo o processo da síntese.

Figura 3.1 – Ilustração do aparato experimental utilizado na síntese dos materiais luminescentes pelo método cerâmico. 1: Cavity do forno tubular; 2: Tudo de quartzo; 3: Barquinha de alumina; 4: Entrada de atmosfera controlada; 5: Exaustão.

Fonte: Autoria própria.

3.2 Síntese pelo método assistido por micro-ondas

A síntese de materiais luminescentes assistida por micro-ondas consiste em submeter o material a altas temperaturas pontuais induzidas por aquecimento dielétrico, proveniente da absorção da radiação ($\sim 2,45$ GHz) pelos compostos precursores [39]. A absorção da radiação micro-ondas se dá pela perda dielétrica, sendo esta característica de cada material. Quando a perda dielétrica do material é alta, ocorre a absorção da radiação de micro-ondas e o decaimento de estados vibracionais excitados, liberando a energia absorvida em forma de calor [83].

Os materiais cerâmicos em geral possuem baixa perda dielétrica, portanto são praticamente transparentes à radiação de micro-ondas em temperatura ambiente. A perda dielétrica, entretanto, é uma propriedade física da matéria e varia em função da temperatura. Para contornar essa característica intrínseca dos materiais cerâmicos que comprometeria a síntese assistida por micro-ondas como um todo, é possível

utilizar um material susceptor que absorva bem a radiação de micro-ondas e aumente a temperatura do meio reacional. Uma vez aquecido, o material precursor sofre mudanças em sua perda dielétrica, e a radiação micro-ondas acopla diretamente com o material cerâmico, aquecendo-o pontualmente como desejado.

Além de serem empregados como fonte de calor, os materiais susceptores também são utilizados pela sua capacidade de geração *in-situ* de uma atmosfera redutora, inerte ou oxidante, dependendo do susceptor escolhido. Para atmosferas redutoras, o carvão ativado granulado é utilizado na maioria dos casos, pois sua queima incompleta gera monóxido de carbono durante a reação. Em casos de atmosfera levemente redutora é possível utilizar carbeto de silício, que fornece menores quantidades de CO. Entretanto, para síntese de materiais que necessitam de atmosfera oxidante, como supercondutores do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, é comum se utilizar óxidos metálicos como susceptores, tais quais CuO e Fe_2O_3 [37].

O aquecimento pontual apresenta diversas vantagens, entre elas: homogeneidade de temperatura dos materiais, altas temperaturas pontuais (2000 K) e alta difusão dos íons. O aquecimento dielétrico dos materiais por radiação de micro-ondas pode ser expressado pela **Equação 7** em termos de potência absorvida por unidade de volume P [39]:

$$(7) \quad P = (2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta) |E^2|$$

Pode-se observar que a potência absorvida depende da frequência de operação do forno de micro-ondas f , da constante dielétrica (ε), da tangente de perda dielétrica do material ($\tan \delta$) e do campo elétrico gerado ao quadrado (E). Como o

sistema reacional é isolado termicamente durante a síntese, tanto para preservar o calor gerado, quanto para proteger o forno de micro-ondas das altas temperaturas atingidas, pode-se considerar que a perda de calor durante a síntese é desprezível. Assim, pode-se aproximar a taxa de aquecimento pela **Equação 8**, sendo ρ a densidade e C o calor específico do material:

$$(8) \quad \frac{\Delta T}{t} = \frac{P}{\rho C}$$

Finalmente, usando as equações de Maxwell e alguns ajustes finos de dados experimentais, a taxa de aquecimento pode ser expressada pela **Equação 9** [31], [39]:

$$(9) \quad \frac{dT}{dt} = \frac{4}{\tan \delta} \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}} \frac{1}{V_c} P_0 \frac{\xi S}{(\rho C)^2} \left(\frac{\text{área}}{\text{volume}} \right)_{amostra} (273 + T)^4$$

Pode-se observar que a variação de temperatura em função do tempo depende potência da radiação incidente P_0 , da relação área/volume das amostras, do volume da cavidade do forno (V_c), das constantes dielétricas do vácuo e do material (ε'' e ε') e da tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$). O grande número de variáveis torna difícil o controle de temperatura, o que pode acarretar em problemas na reprodutibilidade da síntese. Porém, esforços podem ser feitos para se otimizar a síntese assistida por micro-ondas, mantendo sempre os mesmos parâmetros de porta-amostra, quantidade de susceptor, cadinhos, tempo e potência utilizados, além do mesmo modelo do forno de micro-ondas, a fim de contornar os problemas de reprodutibilidade.

Os fornos comerciais, tanto os industriais quanto os domésticos, possuem geralmente a mesma frequência de operação padrão de 2,45 GHz. Dessa forma, é possível a utilização de fornos de micro-ondas domésticos para síntese de materiais cerâmicos, com grande vantagem no custo de aquisição do equipamento [31]. Em relação ao custo energético, as reações de estado sólido assistidas por micro-ondas têm, em média, de 20 a 40 minutos de duração, enquanto as sínteses pelo método cerâmico são medidas em escalas de horas, em alguns casos podendo levar até 24 h ou mais, o que implica em uma diminuição estrondosa no gasto de energia elétrica e de tempo aplicado no laboratório. Outra vantagem interessante é a ausência do uso de solventes e precursores alquilados (método sol-gel) e combustíveis orgânicos (método de combustão) que torna o método de micro-ondas uma alternativa ambientalmente amigável [84].

O aparato experimental utilizado no preparo dos materiais pelo método de micro-ondas é ilustrado na **Figura 3.2**. Neste trabalho foi utilizado um forno de micro-ondas doméstico (Electrolux-MEF41 CA 60 Hz 127 V 31 L). Os precursores foram adicionados ao cadinho de alumina menor (3 mL) e este foi inserido dentro do cadinho de alumina maior (20 mL) contendo o material suscepter, fechado parcialmente com uma tampa de alumina para permitir que os gases gerados durante o aquecimento possam escapar, mas ao mesmo tempo garantir que se forme uma atmosfera rica em CO onde estão os precursores. Os cadinhos foram isolados termicamente em um bloco de aluminossilicato poroso e o sistema foi posicionado dentro da cavidade do forno de micro-ondas sobre uma manta de fibra de vidro que ajuda na proteção e isolamento do forno. A síntese é feita dentro da capela com o sistema de exaustão ligado.

Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de síntese em forno de micro-ondas. 1: Cavidade do forno de micro-ondas; 2: Bloco de aluminossilicato poroso; 3: Manta de fibra de vidro; 4: Cadinho de alumina maior (50 mL); 5: Cadinho de alumina menor (3 mL); 6: Material susceptor; 7: Precursores; 8: Tampa de alumina.

Fonte: Autoria própria.

3.3 Reagentes

Na **Tabela 3.1** encontram-se os reagentes utilizados no preparo dos materiais luminescentes pelos métodos cerâmico e assistido por micro-ondas desenvolvidos nesse trabalho.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados no preparo dos materiais e sua procedência.

Reagentes	Procedência
S	Sigma-Aldrich (95%)
SrCl ₂	Synth (99,0%)
H ₂ SO ₄	Reagen (98,0%)
Carvão Ativado Granulado	Synth (1-2 mm)
Óxidos de TR	CSTARM (99,99%)
EuOHCO ₃	Preparado no laboratório
Ureia	Sigma-Aldrich (99%)

3.4 Preparo dos materiais luminescentes

3.4.1 Preparo dos materiais MW-SrS:Eu²⁺,TR (TR = Ce³⁺, Nd³⁺, Sm^{2+/3+}, Dy³⁺, Er³⁺, e Yb^{2+/3+}) pelo método de síntese assistida por micro-ondas

O material sulfeto de estrôncio dopado com Eu²⁺ e co-dopado com íons terras raras foi preparado pelo método de síntese assistido por micro-ondas [85]. Primeiramente preparou-se uma solução aquosa de cloreto de estrôncio, à qual foi

adicionada lenta e cuidadosamente a devida quantidade de ácido sulfúrico P.A. para se precipitar sulfato de estrôncio. A mistura foi filtrada em um funil de filtração à vácuo e o precipitado foi lavado extensivamente até que todo o cloreto fosse enxaguado. Testes com nitrato de prata foram realizados para se determinar a presença de íons cloreto. Após a lavagem, o sulfato de estrôncio foi secado em uma estufa de aquecimento a 100 °C por 24h. O precursor EuOHCO_3 havia sido preparado anteriormente a partir de Eu_2O_3 e ureia [86].

Uma mistura estequiométrica dos precursores EuOHCO_3 , SrSO_4 e TR_2O_3 (ou CeO_2) foi triturada em um almofariz de ágata com a adição de algumas gotas de acetona para facilitar a homogeneização dos sólidos no começo da trituração. Um excesso de S (50% $\text{mol}_\text{S}/\text{mol}_\text{Sr}$) foi adicionado aos precursores para garantir a formação da fase final desejada e diminuir a presença de impurezas. Essa quantidade foi otimizada testando as quantidades de excesso de enxofre 0%, 10%, 50%, 100%, 200% e 300% em mol. A proporção entre os precursores é tal que o material preparado tenha fórmula $\text{SrS}:1\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{TR}$ para $x = 1$ e 2.

O procedimento padrão de síntese é adicionar ao cadinho maior 12 g de carvão ativado granulado, que servirá como material suscepter e como fonte de CO *in-situ* para a redução do Eu^{3+} e do $(\text{SO}_4)^{2-}$. Em seguida, adiciona-se 0,5 g da mistura de precursores ao cadinho menor, posicionando-o dentro do carvão granulado no cadinho maior para que haja um bom contato entre o suscepter e a parede do cadinho, de modo que a transferência de calor para os precursores seja a máxima possível, tomando o cuidado de manter o nível do carvão granulado abaixo da borda do cadinho menor, como mostrado na **Figura 3.3 b)**. O cadinho maior é parcialmente tampado e posteriormente colocado no centro do bloco de aluminossilicato poroso, (**Figura 3.3 c)**). Finalmente, os materiais são aquecidos no forno de micro-ondas com

programação de 12 min a 1000 W de potência e 10 min a 900 W de potência, dentro da capela com exaustão ligada, como mostrado nas **Figuras 3.3 d) e e)**.

Figura 3.3 – Fotografias dos processos de síntese assistida por micro-ondas realizada em laboratório.

Fonte: Autoria própria

Essa programação foi estabelecida após a realização de um estudo da temperatura em função da potência de funcionamento do forno de micro-ondas por 10 minutos, feito por J. M. Carvalho [87]. Os dados coletados são mostrados na **Figura 3.3**. Pode-se observar que a temperatura de 1200 °C é atingida pelo carvão após 10 min no forno funcionando a 1000 W.

Figura 3.4 – Relação entre a temperatura atingida e a potência utilizada para o aquecimento do carvão ativado granulado após 10 minutos no forno de micro-ondas de 2,45 GHz de frequência.

Fonte: CARVALHO, J. M. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2015. [87]

A **Tabela 3.2** resume os parâmetros de síntese escolhidos para o preparo dos materiais em questão.

Tabela 3.2 – Parâmetros de síntese para o material $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}$ preparados pelo método assistido por micro-ondas

Fórmula	$\text{SrS:1\%Eu}^{2+}, \text{x\%TR}$
Concentração de TR (%)	1 e 2
Susceptor	Carvão ativado granulado, 12 g
Porta amostra	Cadinho de alumina
Massa de precursor	0,5 g
Programação do forno	12 min @ 1000 W + 10 min @ 900 W

Na **Figura 3.5** são apresentadas fotografias de produtos obtidos com a síntese assistida por micro-ondas, expostos à luz ambiente ou à radiação UV.

Figura 3.5 – a) Material SrS:Eu^{2+} produto da síntese em forno de micro-ondas; b) SrS:Eu^{2+} triturado preparado em forno de micro-ondas; c) materiais $\text{SrS:Eu}^{2+},\text{TR}$ em pó preparados em forno de micro-ondas irradiados com UV; d) material SrS:Ce^{3+} em pó preparado em forno de micro-ondas irradiado com UV;

Fonte: Autoria própria.

3.4.2 Preparo dos materiais MW-SrS:TR (TR=Ce³⁺, Sm^{2+/3+}, Eu²⁺ e Yb^{2+/3+}) pelo método de síntese assistida por micro-ondas

Esse grupo de materiais luminescentes, com exceção do SrS:Eu²⁺, foi preparado em segundo plano, como um material de apoio para fornecer alguns dados pontuais e importantes no entendimento das propriedades dos fósforos SrS:Eu²⁺TR. Além disso, um estudo comparativo entre os dois métodos de síntese utilizados neste trabalho será desenvolvido com base nos materiais SrS:TR. Essencialmente, o que muda da síntese desses materiais para os materiais descritos na Seção 3.4 é a presença de um íon TR co-dopante. Assim, serão omitidos nessa seção todos os procedimentos já descritos anteriormente. A **Tabela 3.3** resume os parâmetros de síntese escolhidos para o preparo dos materiais em questão.

Tabela 3.3 – Parâmetros de síntese para o material SrS:TR preparados pelo método assistido por micro-ondas

Fórmula	SrS:1%TR
Susceptor	Carvão ativado granulado, 12 g
Porta amostra	Cadinho de alumina
Massa de precursor	0,5 g
Programação do forno	12 min @ 1000 W + 10 min @ 900 W

3.4.3 Preparo dos materiais FT-SrS:TR (TR = Ce³⁺, Sm^{2+/3+}, Eu²⁺ e Yb^{2+/3+}) pelo método cerâmico

Os mesmos precursores descritos na Seção 3.4 foram utilizados no preparo dos materiais luminescentes pelo método cerâmico. Em uma barquinha de alumina foram adicionados 0,5 g da mistura de precursores, espalhados da forma mais homogênea possível no fundo dela para aumentar a superfície de contato entre os reagentes e a atmosfera redutora. A barquinha foi posicionada no centro do forno tubular dentro de um tudo de quartzo, como mostrado na **Figura 3.1** e os precursores foram calcinados a 1200 °C por 4 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. A **Tabela 3.3** apresenta os parâmetros de síntese escolhidos para o preparo dos materiais em questão.

Tabela 3.4 – Parâmetros de síntese para os materiais SrS:TR preparados pelo método cerâmico

Fórmula	SrS:1%TR
Atmosfera redutora	Mistura N ₂ /H ₂ - 5% H ₂
Porta amostra	Barquinha de alumina
Massa de precursor	0,5 g
Programação do forno	4 h a 1200 °C; aquecimento: 10 °C/min

3.5 Parte instrumental

3.5.1 Difração de raio X em pó

Os difratogramas foram obtidos no equipamento BRUKER D2 PHASER Benchtop XRD no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP pertencente aos professores Dr. Koiti Araki e Dr. Henrique E. Toma. Todos os ensaios foram padronizados de 20 a 80 graus, passo de 0,1 e tempo de integração de 1 segundo para cada medida com radiação de 1,5406 Å (Cu $k\alpha$). As rotações do porta amostra foram programadas em 15 rpm para evitar planos preferenciais. Os padrões utilizados na comparação dos dados foram consultados no Crystallography Data Base e o programa VESTA© foi utilizado calcular os difratogramas dos padrões e modelar a estrutura cristalina do sulfeto de estrôncio.

3.5.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X - Estrutura de alta resolução da borda de absorção (X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES)

Medidas de XANES foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, nas linhas de luz SXS e XAFS2 para se verificar o estado de oxidação dos íons terras raras (XAFS2) e do enxofre (SXS), tanto para se estudar a morfologia dos materiais preparados quanto para comparar o produto obtido entre as sínteses em forno de micro-ondas e forno tubular.

Medidas de absorção de raios X macios na região da borda-K do enxofre e borda-LIII do estrôncio foram adquiridas na linha de luz SXS. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e espalhadas homogeneamente em fita condutiva de carbono dupla face, coladas em um porta amostra de inox devidamente limpo que foi

inserido em uma câmara de vácuo de 5×10^{-8} mbar e conectado a um fio de cobre, para que as curvas de XANES fossem obtidas no modo TEY (*total electron yield*), onde a fotocorrente gerada pela absorção de raios X é medida em um detector para rendimento total de elétrons Keithley modelo 6514. Nas medidas da borda-K do enxofre foi utilizado um monocromador de Si (111) e a correção da absorbância foi feita com folha de alumínio. Nas medidas da borda-LIII do estrôncio foi utilizado monocromador de InSb (111) e a correção da absorbância foi feita com folha de Berílio. Os padrões de enxofre utilizados com diferentes números de oxidação foram FeS, S, Na₂SO₃ e SrSO₄.

Medidas de absorção de raios X duros na região da borda-LIII dos íons TR foram adquiridas na linha de luz XAFS2. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e pastilhadas (10 mm de diâmetro; 20 mg de amostra; 1 ton de pressão). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e sem atmosfera especial. Foi utilizado um monocromador duplo de Si (111) no modo fluorescência com um detector de estado sólido de Germânio com 15 canais. Os padrões utilizados foram óxidos de terras raras e Ce(NO₃)₃.

3.5.3 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de emissão e excitação foram registrados em temperatura ambiente no intervalo espectral de 250 – 750 nm, num espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com dois monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação, e num espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon* - FLUOROLOG 3, com lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, monocromadores de excitação e emissão simples (iHR320) e detector *Synapse*

Horiba Jobin Yvon E2V CCD30 com resolução de 1024x256 pixels, ambos do Laboratório de Elementos do Bloco-f do Instituto de Química da USP, pertencentes ao professor Dr. Hermi F. Brito. Os dados foram coletados em ângulo de 22,5° (*front face*). Foram utilizados os filtros de emissão de 350 nm, 399 nm e 450 nm quando necessários.

3.5.4 Termoluminescência

A termoluminescência é uma técnica que permite o estudo da estrutura das armadilhas de elétrons em uma matriz hospedeira, sejam eles defeitos pontuais ou íons terras raras. Como a luminescência persistente é um fenômeno termoestimulado, ao aquecer os materiais luminescentes espera-se que os elétrons armadilhados ganhem energia térmica o suficiente para que eles se recombinem com o íon dopante e emitam luz, de modo que se possa fazer uma relação entre a temperatura de aquecimento e a emissão de luz [88]. No caso, o experimento foi realizado no *Laboratory of Materials Chemistry and Chemical Analysis, University of Turku*, Finlândia, em um *Thermoluminescent Materials Laboratory Reader RA04* pertencente ao professor Dr. Mika Lastusaari com taxa de aquecimento de 10 °C por segundo, no intervalo de 40 a 400 °C.

Os materiais luminescentes foram excitados com irradiação UV em 300 nm e simulação solar, que abrange todo o espectro visível, por 3 minutos. A aquisição das curvas de termoluminescência começou 10 segundos após cessada a irradiação.

3.5.5 Luminância

As medidas de luminância consistiram em irradiar um material luminescente por um intervalo de tempo, e, após cessada a irradiação, medir a emissão total de fótons ao longo do tempo. Esse experimento foi realizado no *Laboratory of Materials Chemistry and Chemical Analysis, University of Turku*, Finlândia, em um *Hagner ERP - 05 luminance photometer* pertencente ao professor Dr. Mika Lastusaari. As amostras em pó foram excitadas com radiação UV em 300 nm por 10 minutos, para garantir o preenchimento de todas as armadilhas de elétrons. Como o limite de sensibilidade à luz do olho humano no escuro é 0,32 mcd/m² este valor será utilizado como limite na interpretação dos dados de luminescência persistente. Deve-se frisar que há persistência mesmo após esse limite, mas esta não é detectável pelo olho humano.

3.5.6 Análise dos materiais com luz síncrotron de baixa energia na região do UV-Vácuo

A espectroscopia VUV foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPEM, Campinas, na linha de luz TGM. Foram estudados a luminescência persistente, o bandgap da matriz e a emissão dos fósforos com excitação UV-Vácuo. O feixe de luz síncrotron foi monocromatizado por um espelho toroidal na grade 1 que opera de 3 eV a 13 eV (Pt, 75 l/mm). Foi utilizado filtro de emissão de 345 nm quando necessário e filtros sólidos de excitação de vidro, quartzo e fluoreto de magnésio. A linha possui uma câmara de amostras de ultra vácuo onde o feixe de luz síncrotron incide diretamente na superfície da amostra pastilhada (0,5 cm de diâmetro; 20,0 mg de amostra; 0,5 ton de pressão).

3.5.6.1 Luminescência Persistente com excitação na região do UV-Vácuo

Similar à técnica de luminância, o estudo da luminescência persistente dos materiais com excitação na região do UV-Vácuo consiste em excitar o fósforo por um intervalo de tempo com a energia escolhida, e em seguida remover a fonte de excitação para que o fósforo passe a emitir luz proveniente apenas da energia que ele armazenou. A medida começa com o obturador monocromático fechado, impedindo a passagem de luz para que se forme uma linha base no escuro. Após 30 segundos o obturador é aberto e a amostra é irradiada com luz síncrotron. A emissão de luz do material é captada por fibra óptica alinhada com o feixe incidente, que irá levar os fótons emitidos até a fotomultiplicadora Hamamatsu R928, e na sequência, ao detector Keithley modelo 6514. Transcorridos 5 minutos de excitação, o obturador monocromático é fechado novamente para que toda a luz captada seja proveniente apenas da luminescência persistente do material.

As energias escolhidas nesse estudo foram 4,3 eV, 5,8 eV e 7,3 eV para que se possa observar a persistência dos materiais em regiões de energias iguais ou maiores ao *bandgap*. Na Seção 5.4, questões sobre o *bandgap* da matriz de sulfeto de estrôncio serão discutidas mais profundamente.

3.5.6.2 Excitação dos materiais na região UV-Vácuo

Uma das formas de se determinar o *bandgap* de um semicondutor é observando o ponto de inflexão da curva de excitação do material quando este é excitado com energia da mesma ordem de grandeza do que o *gap* esperado. Em muitos casos essa energia não é atingida em um espectrômetro UV-Vis, por isso a

importância da espectrometria UV-Vácuo. Para se verificar se os materiais preparados pelos métodos cerâmico e assistido por micro-ondas se encaixam nesses valores, foram registrados seus espectros de excitação na região de interesse, utilizando a fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e o detector Keithley 6514.

3.5.6.3 Emissão dos materiais luminescentes com excitação UV-Vácuo

A fim de se estudar as transições luminescentes nos fósforos preparados e como elas se relacionam com o bandgap da matriz de sulfeto de estrôncio, foi feito o estudo da emissão de luz desses materiais com excitação na região do UV-Vácuo. Nessa medida, a fibra óptica que conectava a amostra à fotomultiplicadora é agora conectada a um espectrofotômetro Ocean Optics QE6500 que armazena os espectros de emissão conforme é feita a varredura da energia de excitação, permitindo a construção de gráficos 3D.

3.5.7.1 Luminescência Óptica Excitada por Raios X (X-ray Excited Optical Luminescence - XEOL)

A medida de XEOL baseia-se na emissão de luz de um material luminescente quando um elétron das subcamadas mais internas é excitado por raios X. Esse fenômeno permite o estudo da estrutura dos materiais luminescentes que apresentam seletividade de sítios de excitação. Como os materiais estudados nesse trabalho são baseados na matriz de sulfeto de estrôncio, foram feitas medidas de XEOL na borda-K do enxofre e na borda-LIII do estrôncio a fim de se observar o comportamento da luminescência e da luminescência persistente quando os materiais são excitados em cada sítio. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e espalhadas

homogeneamente em fita condutiva de carbono dupla face, estas foram coladas em um porta amostra de inox devidamente limpo e conectado a um fio de cobre, para que as curvas de XANES fossem obtidas simultaneamente por TEY. As curvas de XEOL total foram medidas utilizando uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 acoplada à câmara de amostras por uma fibra óptica alinhada com o foco do feixe de luz síncrotron e um detector Keithley 6514.

3.5.7.2 Emissão dos materiais luminescentes com excitação de raios X macios

Os espectros de emissão dos materiais luminescentes excitados na região de raios X macios na borda-K do enxofre e na borda-LIII do estrôncio foram obtidos por um espectrofotômetro Ocean Optics QE65000, que adquiriu espectros ponto a ponto conforme era feita a varredura da energia de excitação, permitindo a construção de gráficos 3D.

3.5.7.3 Luminescência persistente dos materiais com excitação de raios X macios

Similar ao método exposto na Seção 3.7.6.1, a luminescência persistente dos materiais excitados por raios X macios começa com o feixe de excitação bloqueado para a obtenção de uma linha base no escuro. Após 30 segundo o bloqueio é removido e o feixe incide diretamente na amostra em pó. A emissão do material luminescente é captada por uma fibra óptica ligada a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, e posteriormente ao detector Keithley 6514. Passados 5 minutos de excitação, o feixe de raio X é bloqueado novamente e a emissão da amostra dá-se apenas pela energia

luminosa armazenada. As energias de excitação utilizadas foram nas regiões de pré-borda, borda e pós-borda de absorção do enxofre e do estrôncio.

Capítulo 4

Caracterização

Estrutura cristalina do SrS

Difração de raio X em pó

Concentração de defeitos no SrS

Espectroscopia de absorção de raios X

4 Caracterização

Para se determinar a estrutura dos materiais luminescentes preparados SrS:Eu²⁺TR e SrS:TR foram utilizadas algumas técnicas de caracterização que proporcionarão informações acerca da morfologia, número de oxidação, concentração de defeitos e estrutura cristalina, como a difração de raio X em pó (DRX) e espectroscopia de absorção de raios X (XANES).

4.1 Estrutura cristalina do SrS

A estrutura cristalina do sulfeto de estrôncio é a mesma do NaCl, com duas redes cúbicas de face centrada (cfc) de cátions e ânions entrelaçados, na qual os cátions ocupam os vértices e as faces da cela unitária cúbica simples, e os ânions se intercalam de forma que cada íon fica rodeado por 6 íons de carga oposta, ilustrado na **Figura 4.1**. Uma célula unitária completa tem quatro pares de íons, como mostrado nas **Equações 10 e 11**:

$$(10) \quad N_{\text{Sr}^{2+}} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4 \text{ cátions}$$

$$(11) \quad N_{\text{S}^{2-}} = 1 + \left(12 \times \frac{1}{4}\right) = 4 \text{ ânions}$$

Os parâmetros teóricos da rede cristalina do SrS são $a = b = c = 6.019\text{\AA}$, e $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$. A partir deles pode-se calcular a densidade de íons no cristal com a **Equação 12**:

$$(12) \quad \frac{N}{V} = \frac{\text{íons/cela unitária}}{\text{cm}^3/\text{cela unitária}} = \frac{8}{2.1805 \times 10^{-22}} = 3.7 \times 10^{22} \text{ íons/cm}^3$$

Figura 4.1 – Modelo representativo da cela unitária cfc do sulfeto do estrôncio, sendo Sr^{2+} as esferas vermelhas e o S^{2-} as esferas amarelas

Fonte: Autoria própria.

Com a técnica de difração de raio X discutida na seção 4.2 será discutida a fase cristalina obtida com as sínteses pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico, bem como a pureza de fase dos materiais.

4.2 Difração de raio X em pó

Quer-se mostrar que o produto final das sínteses é o sulfeto de estrôncio, sem que haja precursores remanescentes e nem que a presença de um ou mais íons TR dopantes desestabilize a cristalinidade da matriz hospedeira ou forme mais de uma fase. O primeiro cuidado que foi tomado ao se iniciarem as medidas de difração de raio X dos materiais preparados no forno de micro-ondas foi justamente o de confirmar se os parâmetros escolhidos para a síntese estavam gerando o produto esperado. Ao longo do preparo de uma série de materiais testes para os ajustes dos parâmetros de

síntese foi observado que, em alguns casos, o produto final era um sólido de coloração não homogênea. Supostamente a redução dos precursores ocorria de forma mais intensa na superfície do material, que terminava a síntese com coloração laranja. A parte de baixo do produto, que ficava em contato com o cadinho, era branca.

Para elucidar essa questão escolheu-se um material aleatoriamente, no caso o $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+/3+}$. Após a síntese, o produto foi triturado em almofariz de ágata e uma amostra foi separada para a aquisição de um difratograma. O restante do produto passou por uma nova etapa de queima no forno de micro-ondas utilizando o mesmo aparato de síntese e a mesma programação 12 min @ 1000 W + 10 min @ 900 W. Também foi feita uma medida de difração de raio X no produto dessa segunda queima. Esses resultados são mostrados na **Figura 4.2**.

Analisando a **Figura 4.2** fica claro que produto da primeira queima não é puro e apresenta muitos picos relativos ainda ao precursor SrSO_4 , logo, a conversão do sulfato à sulfeto não foi completa com apenas uma etapa de queima. O difratograma da segunda queima, mostra que este composto é praticamente puro e os picos coincidem com o padrão de SrS. Ainda assim, são observados pequenos picos no difratograma da segunda queima do material que indicariam a presença de uma pequena quantidade de precursor. Esses picos de baixíssima intensidade serão observados em todos os materiais independente do aumento do número de queimas ou do método de síntese, assim, conclui-se que a exposição à umidade ambiente durante manuseio do fósforo nas etapas de trituração e preparo de amostra para a medida de difração de raio X seja suficiente para oxidar uma parcela do sulfeto a sulfato novamente, e essa parcela é, então, detectada no difratograma.

Figura 4.2 – Difratogramas do material $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+/3+}$ preparado pelo método de síntese assistida por micro-ondas após a primeira e a segunda queima, com o difratograma do SrSO_4 precursor e os padrões de SrS e SrSO_4 .

Fonte: Autoria própria.

Durante a etapa de otimização da síntese em forno de micro-ondas, observou-se que, em alguns casos pontuais, apenas uma queima era suficiente para a obtenção de um material com alta pureza, mostrado na **Figura 4.3**. Porém, observou-se que com duas queimas sempre se obtinha materiais com alto grau de pureza, mostrando que o método tinha boa reprodutibilidade. Portanto, escolheu-se esse parâmetro com duas etapas de aquecimento para todas as sínteses em forno de micro-ondas com programação de 12 min @ 1000 W + 10 min @ 900 W, totalizando 44 minutos de síntese. Infelizmente não há um equipamento que permita a obtenção dos difratogramas *in situ* durante a síntese assistida por micro-ondas (iguais aos que já existem em fornos de aquecimento por indução) que ajudariam muito o desenvolvimento e parametrização do método.

Figura 4.3 – Difratoograma do material SrS:Eu^{2+} preparado pelo método de síntese assistida por micro-ondas após uma queima.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados da difração de raio X dos materiais $\text{SrS:1\%Eu}^{2+}, 2\%\text{TR}$ ($\text{TR} = \text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{2+/3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{e Yb}^{2+/3+}$) preparados com duas etapas de aquecimento no forno de micro-ondas são apresentados na **Figura 4.4**. Pode-se observar que a síntese dos materiais foi efetiva e com um alto grau de pureza, e mesmo com a detecção de alguns planos cristalográficos de impurezas em pequenas quantidades, o resultado foi considerado satisfatório e a dopagem dos fósforos com íons terras raras não comprometeu a pureza de fase do material.

Os resultados da difração de raio X dos materiais $\text{SrS:1\%TR}$ ($\text{TR} = \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{2+/3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Yb}^{2+/3+}$) e $\text{SrS:1\%Eu}^{2+}, 2\%\text{Ce}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico são apresentados na **Figura 4.5**. Sabendo que para materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas foram necessárias duas etapas de aquecimento para a obtenção do produto final desejado, testou-se também o método cerâmico com duas etapas de aquecimento em forno tubular. As curvas em vermelho e preto da **Figura 4.5** referentes aos difratogramas dos materiais FT-SrS:Eu^{2+} 1ª Queima e FT-SrS:Eu^{2+} 2ª Queima, respectivamente, mostram que a pureza de fase produto da segunda

etapa de aquecimento piorou em relação ao primeiro devido ao surgimento de pequenos picos em seu difratograma, assim, as sínteses pelo método cerâmico deram-se por apenas 1 queima em forno tubular, totalizando 4 horas de síntese.

Figura 4.4 – Difratogramas dos materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ preparados pelo método assistido por micro-ondas após duas queimas.

Fonte: Autoria própria.

Comparando os difratogramas das **Figuras 4.4 e 4.5** referentes aos dois métodos de síntese dos sulfetos de estrôncio, pode-se observar que os produtos obtidos nas duas sínteses são praticamente equivalentes sob o ponto de vista cristalográfico, o que valida o método de síntese assistida por micro-ondas como um método efetivo quando comparado ao método cerâmico, sendo este já bem estabelecido, com a vantagem da grande economia de tempo e energia que a síntese em forno de micro-ondas oferece.

Figura 4.5 – Difratogramas dos materiais SrS:TR e SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ preparados pelo método cerâmico.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Concentração de defeitos no SrS

Como discutido na seção 1.3, a concentração de defeitos pontuais em sólidos depende da energia de formação de cada defeito (Schottky e Frenkel) e da temperatura do material. Na **Tabela 4.1** encontram-se as energias de formação de defeitos em sulfeto de estrôncio calculadas por *Pandey et al* [89].

Tabela 4.1 Energia de formação de defeitos pontuais intrínsecos do sulfeto de estrôncio [89]

Natureza do defeito	Energia / eV
Defeito de Schottky	7,0

Defeito de Frenkel	
aniônico	14,2
catiônico	9,6

Primeiramente, nota-se que a energia de formação de um defeito de Schottky é menor do que a energia de formação de ambos os defeitos de Frenkel, sugerindo que os defeitos de lacuna são mais comuns no sulfeto de estrôncio do que defeitos intersticiais. Isso já era esperado, visto que os raios iônicos são relativamente próximos ($\text{Sr}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$ e $\text{S}^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$) [43], tornando pouco provável a ocupação de um interstício por um íon da própria matriz, pois este causaria uma grande distorção na rede cristalina.

Na sequência, utilizando a **Equação 4** [58], pode-se calcular a concentração de defeitos de Schottky em temperatura ambiente (300 K) **Equação 13**:

$$(13) \quad X_v = e^{\left(\frac{-7.0}{2 \times 8.61733 \times 10^{-5} \times 300}\right)} = 1.594 \times 10^{-59} \text{ defeito/célula unitária}$$

Essa concentração de lacunas destoa muito de algo concebível ao se tratar de defeitos em materiais. Assim, percebe-se que a energia de formação de 7,0 eV é muito alta e impossibilita a formação de lacunas intrínsecas no sulfeto de estrôncio à temperatura ambiente. O mesmo vale para os defeitos intersticiais, que apresentam energias de formação maiores que 7,0 eV.

Analisando a concentração de vacâncias durante a síntese dos materiais a 1500 K na **Equação 14**, encontra-se que:

$$(14) \quad X_v = e^{\left(\frac{-7.0}{2 \times 8.61733 \times 10^{-5} \times 1500}\right)} = 1.739 \times 10^{-12} \text{ defeito/célula unitária}$$

Esse resultado é mais coerente com o contexto estudado, e mostra também a dependência existente entre o número de defeitos e a temperatura. Consequentemente, em 1 mol de SrS a 1500 K existem $2,618 \times 10^{11}$ defeitos de Schottky ($V_{Sr}'' + V_S^{\bullet\bullet}$).

Analogamente, utilizando a **Equação 5** e a **Equação 6** para calcular os defeitos de Frenkel, em 1 mol de SrS a 1500 K existem $1,122 \times 10^7$ pares do defeito catiônico ($V_{Sr}'' + Sr_i^{\bullet\bullet}$) e 0,21 par do defeito aniônico ($V_S^{\bullet\bullet} + S_i''$). Como previsto anteriormente, mesmo em altas temperaturas o defeito de Frenkel é pouco provável comparado ao de Schottky. Ainda assim, o íon Sr^{2+} pode assumir uma posição intersticial, como calculado. Já os sulfetos intersticiais podem ser considerados praticamente inexistentes na matriz, visto que estes cálculos foram feitos para a temperatura aproximada que o material atinge durante a síntese.

Os defeitos pontuais são muito importantes para o armadilhamento de elétrons no fenômeno da luminescência persistente, e cálculos como os apresentados acima são uma ótima ferramenta para se prever e determinar a quantidade de defeitos em uma matriz. Um cálculo mais preciso, porém, torna-se muito mais complicado já que outras variáveis devem ser levadas em consideração. Foram feitos cálculos apenas para a matriz pura, e nos materiais luminescentes são utilizados íons dopantes, que

podem ter raio iônico e carga incompatíveis com a matriz hospedeira. De modo geral, estima-se que o raio de um íon dopante possa variar em até 15% do valor do raio do cátion da matriz.

As diferenças de carga entre o íon dopante e a matriz também devem ser analisadas com cuidado. Quando um íon é inserido em uma matriz, defeitos de lacuna ou defeitos intersticiais são gerados para se manter a neutralidade de carga na rede cristalina. Por exemplo, na matriz em questão de sulfeto de estrôncio, as possibilidades de compensação de carga devido à dopagem com um íon TR^{3+} são mostradas nas **Equações 15 e 16**, que deixam claro que a dopagem da matriz contribui apenas para a formação de lacunas de estrôncio.

Sabe-se que a compensação de cargas pela inserção de íons TR^{3+} intersticiais é muito improvável, pelos mesmos motivos dos defeitos de Frenkel serem pouco prováveis, de modo que nestes materiais ocorra compensação de carga majoritariamente pelo descrito na **Equação 15**. Além disso, como os raios iônicos dos íons TR^{3+} com número de coordenação 6 variam de 1,03 Å a 0,86 Å do La a Lu, respectivamente, e o raio do Sr^{2+} é 1,18 Å [43], conclui-se que a dopagem com íons TR^{3+} maiores causará menos distorções na rede cristalina.

Finalmente, há a questão da mobilidade dos defeitos pontuais na rede cristalina. Por mais que as **Equações 4, 5 e 6** permitam uma boa aproximação teórica para a concentração de defeitos em um sólido em uma determinada temperatura, a mobilidade dos íons e das lacunas irá depender principalmente da taxa de resfriamento dos materiais após a síntese [58]. Sabe-se que o tratamento térmico é aplicado em materiais cerâmicos ou metálicos quando se quer diminuir a quantidade de defeitos neles presentes, sejam estes pontuais, discordâncias, contornos de grão, poros ou trincas. O resfriamento lento e controlado desses materiais faz com que os defeitos gerados durante o aquecimento tenham tempo de se acomodar, permitindo que os elementos fora de posição tenham tempo e mobilidade suficientes para ocuparem seu devido lugar. Por outro lado, o resfriamento rápido dos materiais após a síntese causa o que é chamado de congelamento de defeitos. A mobilidade dos íons fica comprometida e boa parte dos defeitos gerados em altas temperaturas acabam ficando presos na rede cristalina.

Se do ponto de vista químico o congelamento de defeitos é ótimo para o bom desempenho de materiais com luminescência persistente, do ponto de vista físico esse fenômeno dificulta muito o cálculo teórico da concentração de defeitos em materiais. Por isso será considerado que os defeitos gerados a 1500 K permanecem congelados na estrutura dos materiais sintetizados em forno de micro-ondas (resfriamento rápido). Por outro lado, essa concentração de defeitos nos materiais preparados pelo método cerâmico será bem menor (resfriamento lento), o que afetará a eficiência desses materiais.

4.4 Espectroscopia de absorção de raios X

O estudo da estrutura de absorção de raios X próximo à borda de absorção (XANES) fornece informações valiosas referente ao número de oxidação do átomo absorvedor, sendo que quanto maior for a energia de absorção maior será o estado de valência do íon em questão. Os íons terras raras apresentam bordas de absorção de raios X bem definidas, com uma diferença de aproximadamente 8 eV entre as bordas de absorção dos diferentes estados de oxidação [90].

4.4.1 XANES na borda-LIII dos íons terras raras

A **Figura 4.6** apresenta os espectros de absorção de raios X do Ce. Pode-se observar nos padrões de Ce^{3+} e Ce^{IV} que a borda de absorção do Ce^{3+} ocorre em energia menor do que o Ce^{IV} por ter número de oxidação menor. O material MW-SrS:Eu,Ce foi o que apresentou maior quantidade de Ce^{3+} , seguido pelo MW-SrS:Ce. Os materiais preparados pelo método cerâmico FT-SrS:Eu,Ce e FT-SrS:Ce têm o perfil do espectro de absorção muito semelhante ao do padrão de Ce^{IV} , porém um ombro em 5732 eV indica a presença de pequena quantidade de Ce^{3+} , melhor visualizado na **Figura 4.7** com a primeira derivada das curvas da **Figura 4.6**.

Figura 4.6 – Absorção de raios X na borda-LIII do Ce dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.7 – Primeira derivada das curvas da Figura 4.6.

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 4.8** apresenta os espectros de absorção de raios X na borda-LIII do Eu. Os materiais preparados tanto pelo método cerâmico quanto pelo método assistido por micro-ondas apresentaram grande quantidade de Eu^{3+} , visto que o perfil dos espectros de absorção é muito semelhante ao do padrão de Eu^{3+} . Porém, foi observado um pequeno ombro nos espectros de absorção, indicativos da presença de Eu^{2+} como desejado. Em alguns materiais a quantidade de Eu^{2+} é menor, pois o ombro em menor energia é praticamente imperceptível, como no MW-SrS:Eu,Yb e FT-SrS:Eu,Sm. Já nos materiais MW-SrS:Eu e FT-SrS:Eu,Ce a redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} durante a síntese se mostrou mais eficiente. Na primeira derivada das curvas na **Figura 4.9**, pode-se observar com mais clareza o deslocamento da borda de absorção com a presença de íons Eu^{2+} .

Figura 4.8 – Absorção de raios X na borda-LIII do Eu dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.9 – Primeira derivada das curvas da Figura 4.8.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de absorção de raios X na borda-LIII do Sm são apresentados na **Figura 4.10**. Ao contrário do XANES do cério e do európio, não se observa uma borda de absorção em menor energia que indicaria a presença de íons Sm^{2+} nos materiais luminescentes preparados.

Os espectros de absorção de raios X na borda-LIII do Yb são apresentados na **Figura 4.11 e 4.12**. Da mesma forma que o samário, pode-se observar que o perfil dos espectros de absorção de raios X dos materiais luminescentes preparados coincide com o padrão de Yb^{3+} . Os resultados de absorção de raios X na borda-LIII dos íons terras raras mostraram que, em linhas gerais, o método de síntese assistida por micro-ondas foi mais efetivo na redução do Ce^{IV} a Ce^{3+} e do Eu^{3+} a Eu^{2+} do que o método cerâmico. Além disso, caso tenha ocorrido a redução do Sm^{3+} e do Yb^{3+} em ambos os métodos de síntese, as espécies divalentes não foram detectadas.

Figura 4.10 – Absorção de raios X na borda-LIII do Sm dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.11 – Absorção de raios X na borda-LIII do Yb dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico.

Fonte: Autoria própria.

Figura 4.12 – Primeira derivada das curvas da Figura 4.11.

Fonte: Autoria própria.

Porém, como será visto no Capítulo 5, foi observada transição 4f-5d nos sulfetos de estrôncio dopados apenas com itérbio o obtido pelo método assistido por micro-ondas, indicando a presença de íons Yb²⁺, nos quais o efeito nefelauxético e o desdobramento pelo campo cristalino do sulfeto de estrôncio aproximam os níveis energéticos dos orbitais 4f e 5d, permitindo a emissão de uma banda larga na região do visível. Isso, somado à baixíssima quantidade de Eu²⁺ e Ce³⁺ detectada nos materiais, levanta o questionamento da estabilidade dos íons TR²⁺ sob irradiação com raios X. Sabe-se que esses íons divalentes podem sofrer oxidação quando expostos a raios X, formando a espécie TR³⁺ [91] (e também Ce^{IV}, no caso), implicando que pode ter havido maior redução durante a síntese do que se observou nas medidas de absorção de raios X.

Há ainda certa dificuldade na interpretação desses espectros para materiais que apresentam o fenômeno de luminescência persistente. Caso esses materiais sejam bons absorvedores de raios X e emitam luz quando excitados em alta energia,

pode ser possível, por exemplo, que ao se excitar um elétron do orbital $4f^7$ do Eu^{2+} , esse elétron seja armadilhado em defeito da matriz de sulfeto de estrôncio e forme um par $\{\text{Eu}^{3+} + e^-\}$, de modo que o espectro de absorção de raios X do Eu não indique a presença da espécie divalente, ou indique uma quantidade menor do que a obtida em síntese. Isso é muito provável nesses materiais, pois, como será mostrado na Seção 5.3, foi observado o fenômeno de luminescência persistente do sulfeto de estrôncio dopado com íons Ce^{3+} e Eu^{2+} [90].

Portanto, daqui em diante, a nomenclatura utilizada neste trabalho para descrever os materiais luminescentes em questão se baseará nas propriedades luminescentes do material, que são um bom indicativo da presença ou não de determinadas espécies de íons divalente ou trivalentes, já que os íons terras raras são poderosas sondas espectroscópicas. Os resultados de absorção de raios X servirão como material de apoio.

- O európio será reportado como Eu^{2+} para preservar a coerência ao se falar das transições $4f-5d$ do európio;
- O itérbio será reportado como Yb^{2+} quando ele for o íon emissor, pois se observou a transição $4f-5d$ do mesmo em alguns materiais. Quando o itérbio for co-dopante, ele será reportado como Yb^{3+} ;
- O cério será reportado como Ce^{3+} quando ele for o íon emissor e o íon co-dopante;
- O samário será reportado como Sm^{3+} pois se observou apenas a transição $4f-4f$ do íon.

4.4.2 XANES na borda-K do enxofre

A fim de estudar mais profundamente a síntese assistida por radiação micro-ondas, foram medidos espectros de absorção de raios X na borda-K do enxofre. A interpretação desses espectros é desafiadora, pois o enxofre pode assumir diversos estados de oxidação, indo do sulfeto (S^{2-}) ao sulfato (SO_4^{2-}). Cada espécie irá apresentar uma borda de absorção característica, porém, alguns materiais podem apresentar duas regiões de alta absorção, muitas vezes sobrepostas à região de absorção de uma espécie diferente [92]–[94].

Com o intuito também de validar a escolha dos parâmetros de síntese assistida por micro-ondas, foram adquiridos os espectros de XANES dos materiais com diferentes etapas de queima no forno de micro-ondas. Cada etapa teve programação de 12 min @1000 W + 10 min @900 W, sendo que entre cada queima foi feita a homogeneização do produto obtido em um almofariz de ágata. Ao total foram realizadas 4 etapas de queima para o material MW-SrS:Eu²⁺.

A **Figura 4.13** apresenta os espectros de XANES na borda-K do enxofre dos padrões utilizados para os diferentes estados de oxidação. Pode-se observar que o padrão de menor estado de oxidação FeS apresenta borda de absorção em menor energia, e conforme o número de oxidação aumenta, aumenta também a energia da borda de absorção. Vale ressaltar que as intensidades de absorção das espécies sulfato e sulfito são muito altas, por isso as curvas são apresentadas multiplicadas por um fator 0,5 para melhor visualização. Isso é importante na interpretação dos espectros de XANES dos materiais luminescentes, pois a alta intensidade de absorção na região do sulfato, por exemplo, não implica necessariamente uma alta concentração dessa espécie na amostra.

Figura 4.13 – Absorção de raios X dos padrões na borda-K do enxofre.

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 4.14** apresenta os espectros de XANES dos materiais MW-SrS:Eu²⁺ preparados com 1 a 4 etapas de queima no forno de micro-ondas. Pode-se observar que, qualitativamente, há uma diferença grande entre o espectro de absorção do material com uma queima e os demais materiais, sendo que a relação entre a borda do sulfeto e a borda do sulfato indicam que há uma maior presença de sulfato no material. Isso está de acordo com o resultado observado na **Figura 4.2** e, no caso, a síntese desse material não foi completa na primeira queima. Entretanto, observou-se que os espectros de absorção de raios X dos produtos da segunda e terceira queima são praticamente iguais, e representam o material com a maior pureza de fase de acordo com a **Figura 4.2**. Novamente, a quantidade de sulfato nesses materiais é muito baixa, porém, por ter alta absorção, o pico na região do sulfato é relativamente alto.

Figura 4.14 – Absorção de raios X na borda-K do enxofre dos materiais preparados pelo método de síntese assistida por micro-ondas

Fonte: Autoria própria.

Observou-se, ainda, que a borda na região do sulfeto diminui para o produto com quatro etapas de queima, indicando que o aquecimento constante do material pode acabar degradando o mesmo. Dessa forma, ficou estabelecido que três etapas de síntese não se justificam para o preparo do sulfeto de estrôncio dopado com európio divalente pelo método de síntese assistida por micro-ondas, e que com duas etapas de queima obtém-se um produto de alto grau de pureza e alta reprodutibilidade.

Capítulo 5

Propriedades luminescentes

Espectroscopia UV-Visível

Termoluminescência

Luminância

Análise dos materiais com luz síncrotron na região do UV-Vácuo

Análise dos materiais com luz síncrotron na região de raios X macios

5 Propriedades Luminescentes e Luminescência Persistente

Um dos principais focos desse trabalho é o desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente dos materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}\text{TR}$. Para isso é necessária a aquisição e coleta de dados-chave que servirão de base para o mecanismo proposto.

5.1 Espectroscopia UV-Visível

Para se propor um mecanismo de luminescência persistente dos materiais estudados, deve-se saber as energias de excitação das transições de menor energia referentes ao desdobramento do campo octaédrico do sulfeto de estrôncio. Portanto, foram adquiridos os espectros de excitação e emissão dos materiais sintetizados pelo método assistido por micro-ondas. Na literatura, o *bandgap* direto e indireto do sulfeto de estrôncio é 4,8 eV e 4,4 eV, respectivamente [95], [96]. Assim, espera-se uma banda nos espectros de excitação UV-Vis em 280 nm, referente ao *bandgap* indireto.

A **Figura 5.1** apresenta os espectros de excitação e emissão do material MW-SrS:Ce³⁺. No espectro de excitação com emissão monitorada em 480 nm pode-se observar três máximos de absorção, o primeiro em 270 nm referente à transferência de energia da matriz para o íon Ce³⁺ via excitação no *bandgap*, o segundo em 310 nm e o terceiro em 430 nm, estes referentes às transições $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ com desdobramento do orbital 5d em t_{2g} e e_g por um campo octaédrico [97]. No caso, o íon Ce³⁺ irá substituir o Sr²⁺ na rede cristalina do sulfeto de estrôncio, ocupando um sítio octaédrico com número de coordenação 6.

O espectro de emissão do MW-SrS:Ce³⁺ sob excitação na transição $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ em 310 nm apresentou duas bandas largas e intensas, que são atribuídas às transições $4f^0 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ e $4f^0 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$. A diferença de energia entre

os máximos das bandas de emissão (480 nm e 530 nm) é de 0,24 eV, equivalente à diferença de energia entre os níveis do estado fundamental do Ce^{3+} $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$.

Figura 5.1 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Ce³⁺

Fonte: Autoria própria.

A **Figura 5.2** apresenta os espectros de excitação e emissão do material MW-SrS:Eu²⁺. No espectro de excitação com emissão monitorada em 620 nm pode-se observar dois máximos de absorção, o primeiro em 275 nm atribuído a uma sobreposição entre a banda de transferência de energia da matriz para o íon Eu²⁺ via excitação no *bandgap* e a banda da transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1(e_g)$. Já o segundo em 440 nm é referente à transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1(t_{2g})$.

O espectro de emissão do MW-SrS:Eu²⁺ sob excitação na transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1(t_{2g})$ em 460 nm apresentou uma banda larga centrada em 620 nm, atribuída à emissão $4f^65d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7$. Assim como o Ce³⁺, o Eu²⁺ substitui o Sr²⁺ na rede cristalina do sulfeto de estrôncio, ocupando um sítio octaédrico com número de coordenação 6. A emissão do íon Eu²⁺ na região do vermelho ocorre por conta do

grande caráter covalente da matriz em questão, que gera um forte efeito nefelauxético com boa sobreposição entre o orbital 5d e o ligante, visto que o Eu^{2+} e o Sr^{2+} são muito semelhantes. Fazendo uma análise qualitativa, nota-se também que o desdobramento $e_g - t_{2g}$ no Eu^{2+} é maior que no Ce^{3+} , sendo estes aproximadamente 12000 cm^{-1} e 9000 cm^{-1} , respectivamente. Isso pode ser explicado porque os íons Eu^{2+} são maiores que Ce^{3+} , logo, possuem uma maior integral de recobrimento com o ligante, o que aumenta a força do campo ligante.

Figura 5.2 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu²⁺.

Fonte: Autoria própria.

Apesar do que observado nos espectros de XANES na Seção 4.4, que indicam uma grande quantidade de íons Eu^{3+} , não se observou as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ características da espécie trivalente. A ausência dessas transições é devida à supressão pelas transições do íon Eu^{2+} , que por serem permitidas têm maior probabilidade de ocorrer e apresentam um tempo de vida dos estados excitados muito mais curto, da ordem de μs , ao passo que as transições do Eu^{3+} são da ordem de ms.

A **Figura 5.3** apresenta os espectros de excitação e emissão do material MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺. A curva vermelha pontilhada representa a excitação do material monitorando-se a emissão do európio em 620 nm. Nela é observada a transferência de energia da matriz para o íon Eu²⁺ via excitação do *bandgap* do sulfeto de estrôncio centrado em 270 nm, e as transições $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ desdobradas em e_g e t_{2g} em 280 nm e 440 nm, respectivamente. Como o material é co-dopado com Ce³⁺, foi adquirido um espectro de excitação (curva roxa tracejada da **Figura 5.3**) monitorando a emissão em 520 nm, região de emissão do material SrS:Ce³⁺, e observou-se um perfil de curva similar ao da **Figura 5.1**, com a formação de uma banda de excitação em 310 nm. Isso é um indicativo que no material co-dopado com Ce³⁺ há dois centros emissores, o Ce³⁺ e o Eu²⁺.

Figura 5.3 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de emissão do MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ apresentaram uma banda larga centrada em 620 nm atribuída à transição $4f^65d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7$ quando excitados tanto em 310 nm quanto em 460 nm. Entretanto, pode-se observar que quando o material

foi excitado em 310 nm, foi observada emissão pouco intensa na região de 450 nm a 550 nm, indicativo da emissão do Ce^{3+} , porém, a baixa intensidade não permite verificar sua similaridade com as bandas observadas na **Figura 5.1**. A preferência de emissão dos íons Eu^{2+} nessa matriz pode ser devido a dois fatores: *i*) um processo de transferência de energia do Ce^{3+} para o Eu^{2+} , ou *ii*) supressão da emissão do Ce^{3+} pelo Eu^{2+} . Uma evidência para o primeiro caso seria a observação de uma pequena contribuição da banda de absorção do Ce^{3+} em 310 nm no espectro de excitação monitorado em 620 nm, porém os dados atuais não permitem tal conclusão. O segundo caso não é muito provável, pois o tempo de vida das transições 4f-5d do Ce^{3+} são da ordem de ns, muito mais rápidas que as do Eu^{2+} . Experimentos futuros analisando o tempo de vida dos estados excitados permitirão uma conclusão mais definitiva ao problema.

As **Figura 5.4** à **5.7** apresentam os espectros de excitação e emissão dos materiais MW-SrS: $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, MW-SrS: $\text{Eu}^{2+}, \text{Er}^{3+}$, MW-SrS: $\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$ e MW-SrS: $\text{Eu}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$, respectivamente. De maneira geral, pode-se observar que os espectros são semelhantes, sem a presença das transições intraconfiguracionais dos íons co-dopantes em cada caso. Esse comportamento é bem conhecido para materiais com luminescência persistente de Eu^{2+} co-dopados com íons TR^{3+} [18], [98], [99]. Os espectros de emissão dos materiais apresentaram banda larga centrada em 620 nm, atribuídas novamente à emissão $4f^6 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} . Deve-se ressaltar que no espectro de excitação do material co-dopado com Yb^{3+} foram observados picos referentes à reflexão da lâmpada de xenônio entre 450 nm e 500 nm.

Figura 5.4 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu²⁺,Dy³⁺.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.5 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu²⁺,Er³⁺.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.6 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.7 – Espectros de excitação e emissão na região do UV-Vis do material MW-SrS:Eu²⁺,Yb³⁺.

Fonte: Autoria própria.

5.2 Termoluminescência

Nos gráficos apresentados na **Figura 5.8**, pode-se observar que em ambas as excitações há uma banda intensa de emissão de luz que varia de 75 °C a 90 °C, dependendo do material. Observou-se, ainda, a presença de outras armadilhas, mais profundas, na região de 350 °C.

A profundidade de uma armadilha diz respeito à distância energética que elas se encontram em relação a banda de condução da matriz. Armadilhas rasas se encontram próximas à banda de condução, de modo que os elétrons nela armadilhados demandarão pouca energia térmica para conseguir migrar novamente para a banda de valência. Já as armadilhas profundas se encontram bem separadas energeticamente da banda de condução, conseqüentemente a energia térmica necessária para promover o elétron armadilhado para a banda de condução será muito maior. Seguindo essa linha de raciocínio, em temperatura ambiente, os elétrons que populam armadilhas mais rasas tendem a se liberar mais rapidamente, e a duração da luminescência persistente do fósforo é menor. Já os elétrons que populam armadilhas mais profundas levarão mais tempo para voltarem à banda de condução, e a luminescência persistente do fósforo será maior.

De maneira qualitativa, pode-se associar a temperatura da banda de termoluminescência com a energia relativa dos defeitos pontuais da matriz. Logo, bandas com temperatura e perfil semelhantes devem ser relativas a defeitos com energias também semelhantes. Baseado em dados da literatura, nota-se que bandas na região de 80 °C são referentes a defeitos com aproximadamente 0,7 eV de energia abaixo da banda de condução [18], [46], [88].

É interessante observar que os diferentes íons TR^{3+} co-dopantes no fósforo não apresentaram diferenças entre si nos níveis energéticos das armadilhas, ao

contrário do que já foi observado em alguns trabalhos da literatura [18], [100]. Espera-se, então, que a duração da luminescência persistente dos fósforos co-dopados SrS:Eu^{2+} ,TR não apresente variação significativa, com exceção do $\text{SrS:Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ que não apresentou uma banda de luminância na região de 350 °C.

Figura 5.8 – Termoluminescência dos materiais preparados pelo método de síntese assistida por micro-ondas excitados no UV em 300 nm, monitorando-se a emissão total de luz.

Fonte: Autoria própria.

5.3 Luminância

São mostradas nas **Figuras 5.9 e 5.10** as curvas de luminância dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas excitados em 300 nm, variando a concentração dos íons TR^{3+} co-dopantes em 1% e 2 % em mol, a fim de se avaliar o comportamento da luminescência persistente com a concentração de co-dopantes.

Para a melhor visualização das curvas, os eixos são apresentados em escala logarítmica.

Analisando as **Figuras 5.9 e 5.10**, nota-se que a luminescência persistente do fósforo MW-SrS:Eu²⁺ ocorre por aproximadamente 13 minutos após cessada a irradiação de luz. Já nos fósforos co-dopados, o mesmo fenômeno é observado por muito mais tempo. Além disso, nota-se que o aumento da concentração dos íons TR³⁺ melhora a persistência dos materiais. Em linhas gerais, com excitação em 300 nm, os fósforos com 1% de co-dopante persistem por aproximadamente 50 minutos, ao passo que os fósforos com 2% de co-dopantes persistem por aproximadamente 70 minutos.

Figura 5.9 – Luminância dos materiais MW-SrS:Eu²⁺,TR³⁺ com 1% de co-dopante, excitados na região do UV em 300 nm.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.10 – Luminância dos materiais MW-SrS:Eu²⁺,TR³⁺ com 2% de co-dopante, excitados na região do UV em 300 nm.

Fonte: Autoria própria.

Mais especificamente, o material MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺ foi o que apresentou o melhor desempenho com 1% de co-dopante, pois continuou emitindo luz visível ao olho humano após cessada a irradiação por 56 minutos. Já os materiais com 2% de co-dopantes Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Nd³⁺ e Yb³⁺ apresentaram praticamente a mesma duração da luminescência persistente, seguindo a tendência prevista na Seção 5.2.

Na **Tabela 4.1** estão listadas as durações da luminescência persistente dos materiais sintetizados. Os tempos de persistência foram determinados pela intersecção entre a interpolação das curvas de decaimento com a curva do limite de detecção em 0,32 mcd/m².

Tabela 5.1 – Duração da luminescência persistente observada em cada material com o aumento da concentração de co-dopantes.

Excitação 300 nm	Luminescência Persistente / min		
	1% TR ³⁺ co-dopante	2% TR ³⁺ co-dopante	Diferença
MW-SrS:Eu ²⁺ ,Ce ³⁺	43,0	38,1	- 4,9
MW-SrS:Eu ²⁺ ,Nd ³⁺	-	64,6	-
MW-SrS:Eu ²⁺ ,Sm ³⁺	56,1	69,9	13,8
MW-SrS:Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	43,4	69,3	25,9
Mw-SrS:Eu ²⁺ ,Er ³⁺	52,8	66,5	13,7
Mw-SrS:Eu ²⁺ ,Yb ³⁺	-	71,1	-

Na **Tabela 5.2** é apresentada a melhora do desempenho da luminescência persistente dos materiais com a adição de um íon terra rara co-dopante em valores percentuais. Nesse cálculo, utilizou-se a média da duração da luminescência persistente de todos os materiais medidos com 1% de co-dopante. Já para os materiais com 2% de co-dopantes foi excluído da média o material co-dopado com íons Ce³⁺.

Tabela 5.2 – Aumento da duração da luminescência persistente, em valores percentuais, pela adição de um íon terra rara co-dopante ao fósforo MW-SrS:Eu²⁺.

	MW-SrS:1%Eu ²⁺	MW-SrS:1%Eu ²⁺ ,1%TR ³⁺	MW-SrS:1%Eu ²⁺ ,2%TR ³⁺
Excitação	Lum. Persist.	Lum.Persist. Melhora	Lum.Persist. Melhora
300 nm	13,0 min	48,8 min 275%	68,3 min 425%

A co-dopagem da matriz com 2% do íons TR³⁺ aumentou em mais de 5 vezes a luminescência persistente do fósforo MW-SrS:Eu²⁺, o que é muito satisfatório sob ponto de vista da iluminação no estado sólido. Entretanto, sob o ponto de vista de espectroscopia de terras raras, o fato da luminescência persistente dos diferentes fósforos ter a mesma duração levanta a questão sobre o mecanismo deste fenômeno. Nesse momento, duas hipóteses podem ser levantadas: *i)* os níveis energéticos dos íons terras raras não participam do mecanismo da luminescência persistente como armadilhas de elétrons, ou, *ii)* a partir de uma determinada concentração de íons co-dopantes, a quantidade de defeitos pontuais gerados por compensação de carga é tal que esses defeitos passam a ser a principal causa do armadilhamento de elétrons, e os íons co-dopantes tornam-se irrelevantes. Esse resultado abre espaço para a proposição de novos mecanismos, no qual o fenômeno da luminescência persistente ocorra principalmente devido à presença de defeitos em sua matriz.

A semelhança dos diferentes íons terras raras co-dopantes vai contra o observado na literatura para a maioria dos materiais com luminescência persistente com Eu²⁺ como centro emissor. Nesses trabalhos, nota-se que a co-dopagem com

íons Nd^{3+} ou Dy^{3+} é muito superior aos outros íons TR^{3+} , chegando, em alguns casos, a uma diferença de 3 ordens de grandeza na duração da luminescência persistente. As explicações para esse fenômeno convergem para a posição relativa dos níveis de energia dos íons co-dopantes divalentes, ainda que estes não estejam presentes nas matrizes nesse estado de oxidação, e sim no estado trivalente. Isso é levantado pois acredita-se que, ao armadilhar um elétron, o íon co-dopante trivalente se encontra virtualmente reduzido.

Sabe-se pela **Figura 1.6** que os níveis de energia dos íons terras raras divalentes são relativamente muito energéticos, com exceção do Eu^{2+} e Yb^{2+} . Assim, como o *bandgap* do sulfeto de estrôncio é pequeno, muito provavelmente os níveis dos íons TR^{2+} estão dentro da banda de condução, o que faz com eles não participem do mecanismo de luminescência persistente, e atuem apenas como criadores de defeitos por compensação de carga na matriz. Por outro lado, o nível energético do Yb^{2+} é muito baixo e contribuiria apenas com armadilhas profundas, não convenientes para a luminescência persistente no visível.

Omitiu-se até aqui a discussão da luminescência persistente do material co-dopado com íons Ce^{3+} . Isso porque, como visto na Seção 5.1, há um fenômeno de competição entre o Ce^{3+} e o Eu^{2+} ainda não completamente esclarecido. Fugindo à tendência observada nos demais co-dopantes utilizados nessa dissertação, o material co-dopado com 2% de íons Ce^{3+} apresentou uma redução na duração da luminescência persistente, implicando que o aumento da concentração de Ce^{3+} no material interfere negativamente no mecanismo de luminescência persistente do Eu^{2+} .

A **Figura 5.11** apresenta a medida de luminância realizada para o material $\text{MW-SrS:1\%Ce}^{3+}$ em comparação com algumas curvas já apresentadas nas **Figuras 5.9 e 5.10**. Pode-se observar que o sulfeto de estrôncio dopado com Ce^{3+} apresentou

o fenômeno de luminescência persistente por 2,8 minutos, muito inferior aos 13 minutos observados para o material dopado com Eu^{2+} . Conclui-se que o mecanismo de luminescência persistente do $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ não é eficiente, seja pelo curto tempo de vida das transições do Ce^{3+} da ordem de ns, seja pelo posicionamento dos níveis de energia do Ce^{3+} no *bandgap* da matriz, que podem não favorecer o armadilhamento de elétrons ou a recombinação dos mesmos com os níveis emissores, o que explica o fato do material co-dopado com íons Ce^{3+} terem apresentado uma queda de eficiência da luminescência persistente.

Figura 5.11 – Luminância dos materiais MW-SrS:1%TR (TR = Ce^{3+} e Eu^{2+}) e MW-SrS:1% Eu^{2+} ,x% Ce^{3+} (x = 1 e 2) excitados com 300 nm.

Fonte: Autoria própria.

5.4 Análise dos materiais com luz síncrotron na região do UV-Vácuo

A espectroscopia VUV é uma técnica muito importante no estudo e investigação de transições de energia e fenômenos luminescentes de materiais dopados com íons terras raras. A faixa de energia dessa técnica é compatível com algumas transições $4f \rightarrow 4f$ ou $4f \rightarrow 5d$ e também com o *bandgap* da maioria dos materiais semicondutores e isolantes que são amplamente utilizados em materiais luminescentes.

5.4.1 Excitação dos materiais na região do UV-Vácuo por radiação síncrotron para a determinação do *bandgap*

A **Figura 5.12** mostra o espectro de excitação da matriz pura de sulfeto de estrôncio, preparada sem dopantes no forno de micro-ondas MW-SrS. A primeira derivada da curva inserida dentro da **Figura 5.12** permite a observação precisa dos pontos de inflexão das bandas de excitação, que representam a distância entre a banda de condução e a banda de valência. Assim, o *bandgap* indireto experimental do material preparado pelo método assistido por micro-ondas tem 4,55 eV, e o *bandgap* direto experimental tem 4,90 eV. Por mais que o valor nominal fornecido pelo aparelho tenha duas casas de precisão, a resolução da medida é de 0,1 eV. Dessa forma, concluiu-se que o método de síntese produziu um material condizente com a literatura, como visto na Seção 5.1.

Figura 5.12 – Excitação do material MW-SrS na região do UV-Vácuo. Inserida a primeira derivada da curva de excitação.

Fonte: Autoria própria.

Foram medidos também os espectros de excitação dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico MW-SrS:1%TR e FT-SrS:1%TR (TR = Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} e Yb^{2+}), apresentados nas **Figuras 5.13 e 5.14**. Pode-se observar que a primeira derivada da curva de excitação inserida nas figuras apresenta 3 regiões de absorção de luz: a primeira em 4,35 eV quando o dopante é Eu^{2+} e Yb^{2+} , atribuído à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1(e_g)$ do Eu^{2+} e $4f^{13} \rightarrow 4f^{12} 5d^1(e_g)$ do Yb^{2+} , em concordância com os espectros de excitação apresentados na Seção 5.1; a segunda entre 4,55 eV e 4,50 eV referente ao bandgap indireto do SrS nos materiais produzidos em forno micro-ondas e forno tubular, respectivamente, e a terceira em 4,90 eV referente ao bandgap direto do SrS em ambos os métodos de síntese.

Figura 5.13 – Excitação dos materiais MW-SrS:TR na região do UV-Vácuo. Inserida a primeira derivada das curvas.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.14 – Excitação dos materiais FT-SrS:TR na região do UV-Vácuo. Inserida a primeira derivada das curvas.

Fonte: Autoria própria.

Os valores de bandgap experimental observados nesses materiais condizem com o da matriz não dopada, obtidos anteriormente. Além disso, os materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas apresentaram o valor de 4,55 eV, enquanto os preparados pelo método cerâmico apresentaram o valor de 4,50 eV, porém, dada a resolução do equipamento, essa diferença não foi considerada.

Na **Figura 5.15** são apresentadas as curvas de excitação dos materiais MW-SrS:1%Eu²⁺,2%TR. Pode-se observar que o pico em 4,55 eV referente ao bandgap indireto aparece como um ombro na primeira derivada das curvas de excitação inserida na **Figura 5.15**, que está bem visível no espectro de excitação do MW-SrS:Eu²⁺Sm em verde. Nos outros materiais, a transição do bandgap se mostra como um alargamento da banda de excitação centrada em 4,5 eV, aproximadamente.

Figura 5.15 – Excitação dos materiais FT-SrS:Eu²⁺TR na região do UV-Vácuo. Inserido a primeira derivada das curvas.

Fonte: Autoria própria.

Para melhor ilustrar a contribuição da transição $4f \rightarrow 5d$ e do *bandgap* no espectro de excitação dos materiais, foi feita a deconvolução em energia da curva de excitação na região do UV-Vácuo do material MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺, como mostra a **Figura 5.16**. Pode-se observar a formação de duas bandas distintas, atribuídas à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1(e_g)$ do íon Eu²⁺ e ao *bandgap* indireto do sulfeto de estrôncio.

Figura 5.16 – Deconvolução da curva de excitação do material MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺ na região de interesse.

Fonte: Autoria própria.

5.4.2 Emissão dos materiais SrS:1%TR com excitação na região do UV-Vácuo

A **Figura 5.17** apresenta os gráficos 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Ce³⁺ e FT-SrS:Ce³⁺ com excitação na região do UV-Vácuo. Primeiramente, pode-se observar que os perfis de excitação não são exatamente iguais aos espectros de excitação mostrados nas **Figuras 5.13** e **5.14**. Isso porque, anteriormente, estava-

se medindo espectros de excitação com emissão total, e agora tem-se perfis espectrais para cada comprimento de onda de emissão. As curvas de nível mostram que a emissão na região de menor energia que o *bandgap* é consideravelmente diferente da emissão sob excitação acima do *bandgap*. A **Figura 5.1** apresenta alguns espectros de emissão com energias de excitação selecionadas. Sob excitação com energias acima do *bandgap*, o material MW-SrS:Ce³⁺ tem a emissão 5d→4f centrada em 480 nm e em 530 nm, referentes às transições 4f⁰5d¹→4f¹(²F_{5/2}) e 4f⁰5d¹→4f¹(²F_{7/2}), respectivamente. As mesmas transições são observadas nos espectros de emissão do material FT-SrS:Ce³⁺. Sob excitações em energias mais baixas que o *bandgap* em 4,25 eV (curva preta) e 4,35 eV (curva vermelha), é observada apenas a emissão de defeitos pontuais na matriz de sulfeto de estrôncio, tanto do tipo Schottky como os gerados por compensação de carga. Essa mesma emissão será observada em todos os materiais que serão mostrados a seguir.

Figura 5.17 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Ce³⁺ e FT-SrS:Ce³⁺ excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.18 – Emissão dos materiais MW-SrS:Ce³⁺ e FT-SrS:Ce³⁺ excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.19** é apresentado o gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Sm³⁺ e FT-SrS:Sm³⁺. Nesse caso é interessante observar como a banda de emissão dos defeitos pontuais da matriz do material MW-SrS:Sm³⁺ é observada praticamente em todo o intervalo de excitação com intensidade relativamente alta. Já o material FT-SrS:Sm³⁺ apresenta a banda de emissão de defeitos mais acentuada em energias mais baixas. A emissão intensa de defeitos em relação à emissão do Sm³⁺ sob excitação entre 4,5 eV e 5,0 eV, em especial no material preparado em forno de micro-ondas, mostra uma baixa eficiência do processo de transferência de energia dos defeitos para o íon Sm³⁺. A maior intensidade de emissão de defeitos dos materiais sintetizados em forno de micro-ondas indica novamente que a síntese

assistida por micro-ondas produz materiais com maior quantidade de defeitos pontuais.

Figura 5.19 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Sm e FT-SrS:Sm excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.20 – Emissão dos materiais MW-SrS:Sm³⁺ e FT-SrS:Sm³⁺ excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Nas **Figuras 5.19 e 5.20** pode-se observar a emissão do Sm^{3+} em linhas espectrais finas, características das transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$, sendo estas $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ em 563 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ em 600 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ em 645 nm e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ em 700 nm. A banda larga com máximo de emissão em 500 nm é referente à emissão de defeitos da matriz de sulfeto de estrôncio.

Na **Figura 5.21** são apresentados os gráficos 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Eu²⁺ e FT-SrS:Eu²⁺. Pode-se observar a banda larga de emissão centrada em 617 nm referente à transição $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ do Eu²⁺ deslocada para o vermelho pelo forte efeito nefelauxético e pelo caráter covalente do sulfeto de estrôncio.

Figura 5.21 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Eu²⁺ e FT-SrS:Eu²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.22** pode-se observar sob energias de excitação menores que o *bandgap* uma emissão muito pouco intensa de defeitos em 500 nm. Esta, porém, desaparece em energias maiores que o *bandgap*, assim como ocorre com os materiais com Ce^{3+} e Sm^{3+} . É interessante reparar que o material preparado pelo método assistido por micro-ondas MW-SrS:Eu²⁺ apresentou em seus espectros de

emissão uma pequena contribuição da emissão do íon Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que aparece em 617 nm e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em 700 nm. Conforme a energia de excitação aumenta, a emissão do Eu^{3+} é suprimida. Provavelmente a emissão de Eu^{3+} é detectada por ele se encontrar em uma fase cristalina diferente da do Eu^{2+} , pois, se estivessem na mesma fase, a emissão $4f \rightarrow 5d$ iria suprimir a emissão $4f \rightarrow 4f$.

A emissão do Eu^{3+} aparece apenas quando o íon é excitado na transição LMCT O- Eu^{3+} na fase $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{3+}$, presente como impureza no material preparado. Sabe-se que a energia dessa transição está na região de 4,4 eV [101], e na **Figura 5.22** observa-se emissão de Eu^{3+} apenas quando o material é excitado entre 4,25 eV a 4,45 eV.

Figura 5.22 – Emissão dos materiais MW-SrS: Eu^{2+} e FT-SrS: Eu^{2+} excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.23** é apresentado o gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS: Yb^{2+} e FT-SrS: Yb^{2+} . Nos espectros de emissão da **Figura 5.24 a)** pode-se

observar uma banda larga centrada em 530 nm, atribuída à transição $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}(^1S_0)$ do Yb^{2+} no material preparado em forno de micro-ondas.

Figura 5.23 – Gráfico 3D de emissão dos materiais MW-SrS:Yb²⁺ e FT-SrS:Yb²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Nesse caso, a espectroscopia UV-Vácuo permite uma melhor caracterização do material sintetizado do que a espectroscopia de absorção de raios X na borda-LIII dos lantanoides apresentada na Seção 4.4. Como visto na **Figura 5.6**, não foi possível identificar com clareza pelos dados de XANES a presença de íons Yb^{2+} na matriz. Porém, estudos de luminescência do material mostraram que pelo menos uma parte do Yb^{3+} é reduzida durante a síntese, corroborando a ideia de oxidação/estado virtual dos íons TR^{2+} sob irradiação de raios X.

A **Figura 5.24 b)** apresenta os espectros de emissão do material FT-SrS:Yb²⁺. Além da banda característica de defeitos observada em todos os materiais até então, não se observou a transição $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}(^1S_0)$ esperada. Nota-se que, em energias maiores que o *bandgap*, há transições desconhecidas que não podem ser atribuídas ao Yb^{2+} . Concluiu-se que a síntese em forno tubular não formou a espécie divalente.

Figura 5.24 – Emissão dos materiais MW-SrS:Yb²⁺ e FT-SrS:Yb²⁺ excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Sabe-se da **Figura 1.6** que os níveis energéticos relativos aos estados fundamentais $4f^7$ do Eu^{2+} e $4f^{14}$ do Yb^{2+} são muito próximos, porém, a transição $4f \rightarrow 5d$ em 530 nm observada no material dopado com itérbio (**Figura 5.24 a**) ocorre em maior energia do que a observada no material dopado com európio, em 620 nm (**Figura 5.23**). Isso pode ser explicado porque o raio iônico do Yb^{2+} é menor que o do Eu^{2+} , de modo que o efeito do campo ligante e o desdobramento causado por ele no orbital 5d do Yb^{2+} na matriz SrS seja menor que no Eu^{2+} , visto que a sobreposição do orbital 5d com o ligante será menor, fazendo com que haja uma maior separação entre os níveis 4f e 5d. Portanto, é coerente atribuir a banda observada no espectro de emissão do MW-SrS:Yb²⁺ à transição $4f^{13}5d^1 \rightarrow 4f^{14}(^1S_0)$, condizente com dados já reportados na literatura [102].

Na **Figura 5.25** são apresentados os espectros de emissão dos materiais MW-SrS:1%Eu²⁺,2%TR (TR = Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ e Yb³⁺) com excitação VUV, onde pode-se observar a banda larga de emissão 4f⁶5d¹→4f⁷ do Eu²⁺, em acordo com os espectros apresentados na Seção 5.1. Não foram observadas as emissões dos íons terras raras co-dopantes.

Figura 5.25 – Emissão dos materiais MW-SrS:Eu²⁺,TR (TR = Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ e Yb³⁺) excitados na região do UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

5.4.3 Luminescência Persistente com excitação na região do UV-Vácuo por radiação sincrotron

Na **Figura 5.26** são apresentados os estudos de luminescência persistente dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas MW-SrS:1%TR. As escalas de intensidade normalizada são apresentadas em base logarítmica para uma

melhor visualização e comparação entre os diferentes materiais e as energias de excitação.

Figura 5.26 – Luminescência persistente dos materiais SrS:TR preparados pelo método assistido por micro-ondas, com excitação no UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Cada gráfico apresenta três regiões distintas: *i)* até $t = 30$ s o obturador monocromático está fechado e é feita a aquisição de uma linha base no escuro; *ii)* para $30 \text{ s} < t < 330 \text{ s}$ o obturador monocromático está aberto e o feixe de luz síncrotron está irradiando a amostra luminescente; *iii)* para $t > 330$ s o obturador monocromático está fechado novamente para que toda a emissão de luz detectada seja proveniente do armazenamento de energia nos materiais com luminescência persistente.

Pode-se observar que os materiais MW-SrS:Ce³⁺, MW-SrS:Sm³⁺, e MW-SrS:Yb²⁺ apresentaram pouca ou nenhuma luminescência persistente. Já o MW-SrS:Eu²⁺ apresentou uma curva longa e intensa de decaimento da sua luminescência quando excitado em 4,3 eV, região do *bandgap* do SrS. As excitações abaixo e acima do *bandgap*, portanto, armazenam pouca energia nas armadilhas de elétrons. Em contrapartida, os materiais MW-SrS:Ce³⁺ e MW-SrS:Sm³⁺ apresentaram luminescência persistente praticamente equivalentes quando excitados na região do *bandgap* em 4,3 eV e acima do *bandgap*, em 5,8 eV e 7,3 eV. Vale ressaltar que mesmo apresentando um pequeno período de persistência, a emissão de luz desses materiais é muito pouco intensa quando comparada com o MW-SrS:Eu²⁺.

Foi feito também um teste com matriz não dopada MW-SrS para se verificar a luminescência persistente de defeitos pontuais, porém, como visto na **Figura 5.26**, a emissão de defeitos não persiste.

Na **Figura 5.27** são apresentados os estudos de luminescência persistente para os materiais preparados pelo método cerâmico FT-SrS:1%TR. O resultado é condizente com os mesmos materiais preparados em forno de micro-ondas. O FT-SrS:Sm³⁺ apresentou luminescência persistente curta e pouco intensa quando excitado acima do *bandgap* da matriz. O FT-SrS:Eu²⁺ apresentou luminescência persistente longa e intensa quando excitado com 4,3 eV, energia na região do *bandgap* da matriz. Novamente, energias acima e abaixo do *gap* não preencheram as armadilhas de elétrons de forma efetiva. Já o FT-SrS:Yb²⁺ apresentou pouquíssima luminescência persistente.

Figura 5.27 – Luminescência persistente dos materiais SrS:TR preparados pelo método cerâmico, com excitação no UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.28** são apresentados os estudos de luminescência persistente dos materiais preparados pelo método assistido por micro-ondas MW-SrS:1%Eu²⁺,2%TR. Pode-se observar que a adição de um íon terra rara co-dopante no material MW-SrS:1%Eu²⁺ não altera o fato dos materiais apresentarem luminescência persistente apenas quando excitados com energia próxima ao *bandgap*.

Figura 5.28 – Luminescência persistente dos materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}\text{TR}$ preparados pelo método assistido por micro-ondas, com excitação no UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

Finalmente, na **Figura 5.29** é apresentada uma compilação da luminescência persistente do íon Eu^{2+} dopado na matriz de sulfeto de estrôncio, preparado pelos métodos cerâmico e assistido por micro-ondas, e co-dopado com alguns íons terras raras. Pode-se observar que, comparativamente, o material FT- SrS:Eu^{2+} foi o que apresentou a menor persistência do grupo. Isso corrobora o que foi observado na Seção 4.3, que indicou que os materiais sintetizados em forno tubular tenham menos defeitos pontuais do que os materiais sintetizados em forno de micro-ondas, devido ao lento resfriamento do método cerâmico. O resfriamento rápido da síntese assistida por micro-ondas contribui com a diminuição da mobilidade de íons e defeitos pontuais, fazendo com que eles fiquem congelados na estrutura cristalina, aumentando, assim, a quantidade de defeitos nesses materiais.

Figura 5.29 – Luminescência persistente do Eu^{2+} dopado nas matrizes SrS preparadas pelo método cerâmico e assistido por micro-ondas, com excitação no UV-Vácuo.

Fonte: Autoria própria.

No mais, os materiais luminescentes co-dopados com Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Yb^{3+} apresentaram maior duração na luminescência persistente do que o material sem co-dopante MW-SrS: Eu^{2+} , em concordância com os resultados de luminância discutidos na Seção 5.2. Vale ressaltar que Ce^{3+} , Sm^{3+} e Yb^{3+} tiveram praticamente a mesma curva de decaimento de luminescência, reforçando a ideia de que o mecanismo da luminescência persistente não depende do íon co-dopante, e sim da quantidade de defeitos pontuais no material.

É interessante reparar também na curva de carregamento (*charging*) e não só na de decaimento. Pode-se observar que quando o obturador monocromático é aberto para permitir a passagem de luz, a intensidade de emissão dos materiais demora aproximadamente 200 segundos para atingir o máximo. Isso ocorre porque quando um elétron do estado fundamental $^8S_{7/2}$ do Eu^{2+} é excitado, ele pode tanto se recombinar emitindo luz quanto ser armadilhado. No começo da irradiação existem muitas armadilhas livres para serem preenchidas, de forma que a probabilidade de um elétron ser armadilhado ao invés de emitir luz é relativamente alta [103]. Porém, conforme as armadilhas vão sendo preenchidas menos elétrons serão armadilhados e o fósforo irá emitir cada vez mais a energia absorvida, até alcançar o equilíbrio entre elétrons armadilhados e elétrons recombinados, onde a emissão é constante. A curva de carregamento também pode ser observada nas **Figuras 5.26 e 5.27** nos experimentos em que há luminescência persistente.

5.5 Análise dos materiais com luz síncrotron na região de raios X macios

Com o intuito de se aprofundar ainda mais nos mecanismos de luminescência dos materiais preparados, foram realizados estudos com luz síncrotron em alta energia na região de raios X macios, que abrange a borda-K de absorção do enxofre e a borda-LIII de absorção do estrôncio.

5.5.1 XEOL e XANES dos materiais SrS:TR (TR = Ce^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{2+}) e SrS: Eu^{2+} TR (TR = Ce^{3+} e Sm^{3+}) preparados pelo método assistido por micro-ondas

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam as curvas normalizadas de XEOL e XANES do material MW-SrS: Ce^{3+} medidos na borda-LIII do Sr e na borda-K do S, respectivamente. Pode-se observar que o XEOL é positivo na região de pré-borda-LIII do Sr, porém, exatamente na borda de absorção em 140 eV o XEOL apresenta uma queda brusca, que implica na diminuição da luminescência do MW-SrS: Ce^{3+} , indicando que a luminescência e a absorção de raios X são processos competitivos.

Figura 5.30 – XEOL e XANES do material MW-SrS: Ce^{3+} na borda-LIII do estrôncio

Fonte: Autoria própria.

Ainda que os espectros de XANES de enxofre não sejam triviais de se analisar, a borda observada em 2470 eV é típica do enxofre na forma S^{2-} , enquanto a borda em 2482 eV é típica de SO_4^{2-} , como visto na Seção 4.4.2. Assim, observa-se no espectro

o aumento da emissão XEOL na borda-K do S^{2-} em 2470 eV, indicando que a excitação de um elétron 1s do enxofre irá ativar o íon emissor. Por outro lado, em 2482 eV se observa uma impureza de sulfato, acompanhada pela diminuição da emissão XEOL, indicando uma supressão da luminescência por essa impureza.

Figura 5.31 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Ce³⁺ na borda-K do enxofre.

Fonte: Autoria própria.

As **Figuras 5.32 e 5.33** apresentam as curvas normalizadas de XEOL e XANES do material MW-SrS:Sm³⁺ medidos na borda-LIII do Sr e na borda-K do S, respectivamente. O mesmo comportamento do Ce³⁺ foi observado para o Sm³⁺ e as curvas de XEOL dos materiais são muito semelhantes, de modo que os mecanismos de luminescência devem ser parecidos para esses dois íons.

Figura 5.32 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Sm³⁺ na borda-LIII do Sr.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.33 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Sm³⁺ na borda-K do S.

Fonte: Autoria própria.

As **Figuras 5.34 e 5.35** apresentam as curvas normalizadas de XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺ medidos na borda-LIII do Sr e na borda-K do S, respectivamente. Pode-se observar que na borda-LIII do estrôncio em 1940 eV a curva de XEOL apresentou uma queda bem definida. Já o pico de XEOL positivo na região de pré-borda observado nos materiais dopados com Ce³⁺ e Sm³⁺ nas **Figuras 5.30 e 5.32** não ocorreu nesse caso. Esse resultado é um indicativo de que o aumento do XEOL na região de pré-borda observado para o Ce³⁺ e Sm³⁺ esteja ligado a transições que envolvem a mistura de orbitais do estrôncio e do enxofre, visto que a região de pré-borda de absorção de raios X é sensível às interações do metal com o ligante. Nos materiais que apresentaram XEOL positivo na borda de absorção do sulfeto (Ce³⁺ e Sm³⁺), observou-se também o XEOL positivo na região de pré-borda-LIII do estrôncio. Já para o Eu²⁺, que possui XEOL negativo na borda de absorção do sulfeto, não há a presença da contribuição positiva de XEOL na região de pré-borda-LIII do estrôncio.

O XEOL foi negativo em 2470 eV na borda-K do enxofre, logo, a excitação de elétrons 2p do enxofre não ativou o Eu²⁺. Processos competitivos como, por exemplo, a formação de elétrons *Auger*, devem suprimir a luminescência do Eu²⁺ nessa borda de absorção [104], [105]. É interessante notar que o material MW-SrS:Eu²⁺ apresentou XEOL negativo com excitação nas bordas de absorção do Sr e do S, enquanto os materiais MW-SrS:Ce³⁺ e MW-SrS:Sm³⁺ apresentaram seletividade no sítio de excitação, com aumento da luminescência quando excitados na borda do sulfeto, ilustrando bem o que foi dito na Seção 5.4 sobre o estudo de mecanismos de luminescência.

Figura 5.34 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺ na borda-LIII do Sr.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.35 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺ na borda-K do S.

Fonte: Autoria própria.

Para os materiais luminescentes MW-SrS:Eu²⁺,TR onde o íon emissor é o Eu²⁺, espera-se investigar o comportamento da luminescência na presença de íons terras raras co-dopantes, principalmente o Ce³⁺. Sabe-se da Seção 5.3 que o material SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ apresentou a menor duração de luminescência persistente dentre os materiais estudados, além de que, o aumento da concentração de íons Ce³⁺ ocasionou a diminuição da luminescência persistente observada, justamente o contrário do que foi observado com os outros íons terras raras.

As **Figuras 5.36 e 5.37** apresentam as curvas normalizadas de XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ medidos na borda-LIII do Sr e na borda-K do S, respectivamente. Pode-se observar que há um início positivo do XEOL na região de pré-borda do Sr, como foi observado para o material MW-SrS:Ce³⁺ na **Figura 5.30**, porém muito menos intenso. Na borda-LIII em 1940 eV o XEOL é negativo indicando a competição entre a luminescência do Eu²⁺ e a excitação do elétron 2p do estrôncio, como foi observado no material MW-SrS:Eu²⁺ na **Figura 5.34**.

Paralelamente, o XEOL na região da borda-K do enxofre em 2470 eV foi negativo, em concordância com o resultado obtido para o material MW-SrS:Eu²⁺ na **Figura 5.35**. Entretanto, mesmo com o XEOL negativo, os perfis das curvas ainda são bem diferentes. Isso não implica necessariamente que a luminescência do íon Ce³⁺ esteja competindo com o Eu²⁺, mas ao se observar a **Figura 5.39** para o material MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺, fica claro que, nesse caso, o Ce³⁺ de fato interfere na luminescência do Eu²⁺, podendo indicar um processo de transferência de energia pouco eficiente do Ce³⁺ para o Eu²⁺.

Figura 5.36 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺Ce³⁺ na borda-LIII do Sr.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.37 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺Ce³⁺ na borda-K do S.

Fonte: Autoria própria.

As **Figuras 5.38 e 5.39** apresentam as curvas normalizadas de XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺ medidos na borda-LIII do Sr e na borda-K do S, respectivamente. Pode-se observar que os resultados obtidos estão em concordância com o material MW-SrS:Eu²⁺ nas **Figuras 5.34 e 5.35**. O XEOL é negativo tanto na borda-LIII do estrôncio em 1940 eV quanto na borda-K do enxofre em 2470 eV, como observado para o íon Eu²⁺, de forma que a presença do íon co-dopante Sm³⁺ não interfere na luminescência do material.

Nesse ponto é interessante destacar que os resultados de XEOL na região da borda-K do enxofre em 2482 eV, característica do SO₄²⁻, apresentaram XEOL negativo em todos os materiais.

Figura 5.38 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺Sm³⁺ na borda-LIII do Sr.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.39 – XEOL e XANES do material MW-SrS:Eu²⁺Sm³⁺ na borda-K do S.

Fonte: Autoria própria.

5.5.2 Emissão dos materiais SrS:Eu²⁺TR (TR = Ce³⁺ e Sm³⁺) e SrS:TR (TR = Ce³⁺, Sm³⁺ e Eu²⁺) com excitação na região de raios X macios

Semelhante aos dados que foram apresentados na Seção 5.4.3, os espectros de emissão dos materiais luminescentes, nesse caso, irão comparar as duas regiões de excitação na borda-LIII de estrôncio e na borda-K do enxofre dos materiais sintetizados pelo método assistido por micro-ondas. É interessante de se notar que os perfis das superfícies 3D representam o XEOL de cada medida. Porém, agora tem-se perfis de XEOL para cada comprimento de onda de emissão. Além disso, os perfis de XEOL obtidos na borda-K do enxofre são muito ruidosos e de difícil interpretação, ao passo que os na borda-LIII do estrôncio são bem definidos. O mesmo foi observado nas medidas de XEOL total apresentadas na Seção 5.5.1.

Na **Figura 5.40** é apresentado o gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Ce³⁺. Pode-se observar na curva de nível da **Figura 5.40 a)** o XEOL positivo entre 2470 eV e 2480 eV. Na **Figura 5.40 b)** o XEOL é positivo na região da pré-borda de absorção do estrôncio.

Figura 5.40 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Ce³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.41** são apresentados os espectros normalizados de emissão do MW-SrS:Ce³⁺ nas regiões de pré-borda, pós-borda e borda de absorção do estrôncio e do enxofre. Os espectros de emissão são todos idênticos, assim, concluiu-se que o processo de absorção de raios X irá interferir apenas na intensidade da luminescência dos materiais caso o XEOL seja positivo ou negativo, mas não nas transições de energia do íon emissor.

Na **Figura 5.42** são apresentados os gráficos 3D de emissão do material MW-SrS:Sm³⁺. Pode-se observar o XEOL positivo na pré-borda do estrôncio na **Figura 5.42 b)**, bem mais evidente do que o XEOL positivo na borda do enxofre na **Figura 5.42 a)**. Porém, este também pode ser observado em 2470 eV.

Figura 5.41 – Emissão do material MW-SrS:Ce³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.42 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Sm³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.43** são apresentados os espectros de emissão do MW-SrS:Sm³⁺ nas regiões de interesse. Novamente os espectros são idênticos, neles são observadas a banda larga de emissão de defeitos centrada em 500 nm e as linhas finas de emissão 4f→4f do Sm³⁺ em 515 nm, 600 nm, 650nm e 700 nm.

Figura 5.43 – Emissão do material MW-SrS:Sm³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.44** são apresentados os gráficos 3D de emissão do material MW-SrS:Eu²⁺. Pode-se observar com clareza o XEOL negativo na borda-LIII do estrôncio na **Figura 5.44 b)** em 1950 eV. O perfil do XEOL na borda-K do enxofre na **Figura 5.44 a)** é quase imperceptível e só pode ser localizado com o auxílio da medida de XEOL da **Figura 5.38**.

Na **Figura 5.45** são apresentados os espectros de emissão do MW-SrS:Eu²⁺ nas regiões de interesse. Em concordância com os resultados obtidos até então, os espectros de emissão se mantiveram inalterados ao longo dos trechos de excitação nas regiões da borda de absorção do enxofre e do estrôncio, corroborando a hipótese que a ativação do íon emissor por absorção de raios X não é seletiva para as transições dos íons terras raras, atuando apenas na intensidade de emissão de luz quando o XEOL é positivo ou negativo. Vale lembrar que esse mesmo material MW-SrS:Eu²⁺, quando excitado na região do UV-Vácuo, apresentou emissão

$4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} e $4f^6 \rightarrow 4f^6$ do Eu^{3+} na **Figura 5.22 a)**, entretanto, sob excitação de raios X a emissão do Eu^{3+} foi suprimida pelo Eu^{2+} .

Figura 5.44 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Eu²⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.45 – Emissão do material MW-SrS:Eu²⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 5.46** são apresentados os gráficos 3D de emissão do material MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺. Como esperado, o perfil do XEOL na borda-K do enxofre na **Figura 5.46 a)** é pouco intenso, dificultando sua visualização. O XEOL negativo na borda-LIII do estrôncio pode ser observado na **Figura 5.46 b)**, onde também aparece a contribuição positiva do Ce³⁺ como um ponto vermelho escuro na curva de nível da superfície 3D na região da pré-borda de absorção.

Na **Figura 5.47** são apresentados os espectros de emissão do MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ nas regiões de interesse. Pode-se observar que a banda larga de emissão do fósforo é devida apenas à transição 4f⁶5d¹→4f⁷ do íon Eu²⁺ centrada em 617 nm, sem contribuição das transições 4f→5d do Ce³⁺ em 480 nm e 530 nm.

Figura 5.46 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.47 – Emissão do material MW-SrS:Eu²⁺Ce³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.48 – Gráfico 3D de emissão do material MW-SrS:Eu²⁺Sm³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.49 – Emissão do material MW-SrS:Eu²⁺Sm³⁺ excitado na região de raios X macios.

Fonte: Autoria própria.

5.5.3 Luminescência persistente com excitação na região de raios X macios por radiação síncrotron

Na **Figura 5.50** é apresentado o estudo feito sobre a luminescência persistente nos materiais discutidos até então nessa Seção 5.5, MW-SrS:Ce³⁺, MW-SrS:Sm³⁺, MW-SrS:Eu²⁺, MW-SrS:Eu²⁺,Ce³⁺ e MW-SrS:Eu²⁺,Sm³⁺, na região da borda-K do S, com energias de excitação de 2440 eV, 2470 eV, 2480 eV e 2550 eV.

Pode-se observar na **Figura 5.50** que todos os materiais apresentaram luminescência persistente com excitação por raios X, porém, não foi observada alterações nas curvas de decaimento da luminescência nas diferentes energias de excitação, indicando que o mecanismo de excitação não muda nessas regiões.

Apesar de se ter observado que o XEOL total dos materiais sofreu alterações nas bordas de absorção do S^{2-} e do SO_4^{2-} , o aumento ou diminuição da emissão de luz deve alterar apenas a intensidade da emissão, e não o armadilhamento de elétrons nos materiais luminescentes.

Figura 5.50 – Luminescência persistente dos materiais preparados em forno de micro-ondas excitados na região da borda-K de absorção do enxofre.

Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, com excitação nas regiões de pré-borda, borda, e pós-borda de absorção do estrôncio foi observada uma diminuição da luminescência persistente quando os materiais foram excitados com energia equivalente à borda-LIII, mostrado na **Figura 5.51**. Pode-se observar justamente que o decaimento da luminescência é mais rápido quando o fósforo é excitado em 1940 eV (curva vermelha). De fato, foi constatado na Seção 5.5.1 que esses materiais apresentaram

XEOL negativo nessa energia. Conclui-se, portanto, que esse processo influencia negativamente o armadilhamento de elétrons no material, e não somente a intensidade de emissão de luz.

Figura 5.51 – Luminescência persistente dos materiais preparados em forno de micro-ondas excitados a região da borda-LIII de absorção do estrôncio.

Fonte: Autoria própria.

Capítulo 6

Mecanismos de Luminescência Persistente

6 Mecanismos de Luminescência Persistente

Para os mecanismos de luminescência persistente propostos foi utilizado o *bandgap* experimental de 4,5 eV para o sulfeto de estrôncio, obtido com a espectroscopia UV-Vácuo na Seção 5.3. O posicionamento dos níveis energéticos dos íons terras raras no *bandgap* deu-se pelos cálculos realizados por *Parmentier et al.* [102] baseados na energia de transferência de carga do Sm^{3+} para a matriz SrS [106]. Sabe-se que a diferença entre os níveis de energia dos íons terras raras divalentes ou trivalentes dopados em diferentes matrizes é fixa. Porém, a diferença de energia entre as séries divalente e trivalente muda conforme a covalência do material. A diferença energética entre os íons Eu^{2+} e Eu^{3+} para sulfetos é aproximadamente 6,2 eV [48]. Com base nesses valores, construiu-se o diagrama apresentado na **Figura 6.1**, com a posição dos estados fundamentais e excitados dos íons terras raras divalentes e trivalentes dopados na matriz SrS [45], [46].

Nota-se que os níveis de energia dos íons Eu^{2+} e Yb^{2+} encontram-se abaixo ou muito próximos ao nível de Fermi (aproximadamente 2,3 eV), justificando a estabilidade desses íons divalentes na matriz SrS. Por outro lado, o Sm^{2+} encontra-se mais próximo da banda de condução, o que pode levar a uma fotoionização do mesmo, impedindo sua formação, em concordância com o que foi observado nas medidas de fotoluminescência. Além disso, os níveis dos outros íons terras raras divalente encontram-se dentro ou muito próximos da banda de condução, o que explica o comportamento similar na luminescência persistente dos materiais co-dopados com TR^{3+} . Consequentemente, eles não participam como armadilhas de elétrons no mecanismo de luminescência persistente, apresentado a seguir.

Figura 6.1 – Posicionamento dos níveis energéticos dos estados fundamentais e excitados dos íons terras raras divalentes e trivalentes dopados em sulfeto de estrôncio.

Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados obtidos na Seção 5, propõe-se o mecanismo de luminescência persistente para o material $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$, apresentado na **Figura 6.2**. A excitação 4f-5d do európio ocorre para energias maiores que 2,3 eV, sendo que as transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1 (e_g \text{ e } t_{2g})$ podem também ocorrer por transferência de energia via excitação no *bandgap* do sulfeto de estrôncio ou via absorção de raios X, visto que o fenômeno de luminescência persistente foi observado com excitação nessas energias. Como o orbital 5d é parcialmente sobreposto com a banda de condução, os elétrons excitados irão migrar via banda de condução para serem armazenados nas armadilhas de elétrons, com liberação de energia térmica.

Figura 6.2 – Mecanismo de luminescência persistente proposto para o material $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$.

Fonte: Autoria própria.

A contribuição dos níveis energéticos dos íons terras raras divalentes como armadilhas de elétrons é desprezível, portanto, os defeitos pontuais irão governar o mecanismo de luminescência persistente. Defeitos esses que ocorrem na forma de vacâncias geradas tanto durante a síntese dos materiais quanto por compensação de carga quando são inseridos íons co-dopantes trivalentes na matriz. Vale ressaltar que mesmo sem participação direta no mecanismo, a presença de íons co-dopantes contribui com o aumento da concentração de defeitos pontuais, e, conseqüentemente, com o aumento da duração da luminescência persistente.

Com ganho de energia térmica, os elétrons armadilhados irão se recombinar com a banda de condução e com os níveis emissores do Eu^{2+} , que irá emitir uma banda larga de luz com máximo em 620 nm.

Como foi observado que os íons Ce^{3+} co-dopados nos materiais influenciavam a luminescência do Eu^{2+} , foi desenvolvido um mecanismo separado para o $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ apresentado na **Figura 6.3**. Com base nas energias de absorção de emissão de luz desse material, determinou-se que o nível t_{2g} do orbital 5d desdobrado pelo sulfeto de estrôncio encontra-se fora da banda de condução da matriz. Assim, para que ocorra a luminescência persistente, o material deve ser excitado com energia acima de 3,5 eV na transição $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1(e_g)$, para que o elétron possa migrar via banda de condução para ser armadilhado com perda de energia térmica.

Figura 6.3 – Mecanismo de luminescência persistente proposto para o material $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$.

Fonte: Autoria própria.

A recombinação desse elétron com o nível emissor $5d^1(t_{2g})$ depende de um decaimento não radiativo do nível $5d^1(e_g)$ que está dentro da banda de condução para

o nível $5d^1(e_g)$ fora da banda de condução. Isso faz com que a luminescência persistente do SrS:Ce^{3+} seja pouco eficiente. De fato, foi observado nas medidas de luminância na Seção 5.3 que esse material preparado em forno de micro-ondas persistiu por 2,3 min enquanto o MW-SrS:Eu^{2+} persistiu por 13 min. Apesar de não se saber exatamente como o Ce^{3+} interfere na luminescência do Eu^{2+} , o mecanismo pouco eficiente do SrS:Ce^{3+} explica porque o aumento da concentração de íons Ce^{3+} no material $\text{MW-SrS:Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ acaba diminuindo a luminescência persistente nesse caso.

Capítulo 7

Aplicação com LED

7 Aplicação com LED

Como visto na Seção 1.5, o sistema de LED com melhor desempenho energético para a geração de luz branca no estado sólido é a combinação de um LED azul com um material luminescente na região do amarelo. Esse sistema gera luz branca fria. Neste trabalho propôs-se utilizar um LED azul combinado com o material SrS:Eu^{2+} que emite na região do vermelho para se obter luz branca quente de interesse, com maior contribuição do vermelho no espectro total de emissão.

A montagem do sistema de iluminação no estado sólido deu-se pelo recobrimento do LED com o material luminescente disperso em um polímero que evita que o sulfeto de estrôncio oxide rapidamente quando exposto à umidade. Nesse trabalho escolheu-se o polímero comercial *Sylgard* 184, conhecido por apresentar boa resistência térmica e ser comumente utilizado exposto ao ambiente [107]. A esse recobrimento deu-se o nome CAP-x%, onde x é equivalente à quantidade de material luminescente disperso no polímero, em porcentagem de massa. Foram preparados recobrimentos com 1, 5 e 10 % em massa de MW-SrS:1% Eu^{2+} ,2% Yb^{3+} .

A **Figura 7.1** apresenta os espectros de emissão dos sistemas LED + CAP-1% e LED + CAP-5% medidos no espectrofluorímetro SPEX - FLUOROLOG 2 com o LED azul de 460 nm como fonte de excitação. Pode-se observar que o recobrimento do material luminescente com o polímero *Sylgard* 184 não alterou a emissão do Eu^{2+} em 620 nm. A **Figura 7.2** apresenta os diagramas de cromaticidade CIE relativos aos espectros de emissão obtidos, para se verificar se a combinação da emissão do LED azul com o material luminescente vermelho nos sistemas montados atingiria a emissão de luz branca quente desejada.

Figura 7.1 – Espectros de emissão do sistema LED Azul + CAP-x%

Fonte: Autoria própria.

Figura 7.2 – Diagrama de cromaticidade CIE do sistema LED azul + CAP.

Fonte: Autoria própria.

A combinação acima não atingiu a cor desejada, porém, simulações computacionais foram feitas para o LED ciano de 495 nm. Nas simulações, a combinação da emissão em 495 nm do LED e em 620 nm do material luminescente preparado atingiriam a cor branca desejada no diagrama de cromaticidade CIE.

Por isso, foram medidos os espectros de emissão dos sistemas LED + CAP-1%, LED + CAP-5% e LED + CAP-10% com LED ciano, apresentados na **Figura 7.3**. Pode-se observar que o espectro de emissão do LED ciano não apresenta uma única banda de emissão como o LED azul, isso porque o LED ciano utilizado se trata de uma combinação de emissões na região azul e verde. No mais, pode-se observar o aumento da banda centrada em 620 nm conforme se aumenta a concentração de material disperso no polímero. Além disso, foi medido o espectro de emissão da luminescência persistente do MW-SrS:Eu²⁺,Yb³⁺ após 5 segundos que a fonte de excitação havia sido desligada. Essa propriedade permite a aplicação desse material em LEDs persistentes, como também observado recentemente para os materiais TR₂O₂S:Ti [108]

A **Figura 7.4** apresenta o diagrama de cromaticidade CIE relativos aos espectros de emissão obtidos para cada sistema. Pode-se observar que novamente a combinação da emissão do LED com o material luminescente preparado não atinge a região desejada de luz branca. Isso porque o LED ciano utilizado não apresentou emissão em 495 nm como esperado, e sim duas regiões de emissão do azul e no verde, que não representaram a simulação feita a combinação de 495 nm e 620 nm.

Figura 7.3 – Espectros de emissão do sistema LED Ciano + CAP-x%.

Fonte: Autoria própria.

Figura 7.4 – Diagrama de cromaticidade CIE do sistema LED ciano + CAP.

Fonte: Autoria própria.

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Perspectivas

8 Conclusões e Perspectivas

8.1 Conclusões

Os sulfetos de estrôncio dopados com íons terras raras foram preparados com sucesso pelo método de síntese assistido por micro-ondas e pelo método cerâmico. As análises estruturais de difração de raio X comprovaram que a dopagem dos materiais com íons terras raras divalentes e trivalentes não comprometeram a pureza da fase cúbica $f m -3 m$ da matriz. Além disso, conseguiu-se parametrizar a síntese em forno de micro-ondas com duas etapas de queima totalizando 44 minutos, e a síntese em forno tubular com uma etapa de queima de 4 horas, ambas com ótima reprodutibilidade.

As análises de XANES na borda-K do enxofre, em concordância com os resultados de difração de raio X, permitiram constatar que duas etapas de queima no forno de micro-ondas são necessárias para a síntese dos sulfetos de estrôncio pelo método assistido por micro-ondas. Já as análises de XANES na borda-LIII dos íons terras raras mostraram que os materiais luminescentes preparados em forno de micro-ondas foram mais eficientes na redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} e do Ce^{IV} a Ce^{3+} do que os materiais preparados em forno tubular. Paralelamente, observou-se que a quantidade de Eu^{2+} presente nos materiais de forma geral era pequena quando comparada à quantidade da espécie trivalente. Porém, esse resultado era de certa forma esperado, pois a irradiação com raios X pode tanto oxidar o Eu^{2+} como formar um par $\{\text{Eu}^{3+} + e^{-}\}$. As espécies Sm^{2+} e Yb^{2+} não foram detectadas na absorção de raios X.

As análises de espectroscopia UV-Visível mostraram que o Eu^{2+} dopado na matriz de sulfeto de estrôncio tem emissão de uma banda larga centrada em 620 nm atribuída à transição $4f^6 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ com forte efeito nefelauxético. Os espectros de excitação apresentaram três regiões de absorção de energia referentes às transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ e ao bandgap da matriz. O Ce^{3+} tem emissão de duas bandas largas centradas em 480 nm e 530 nm atribuídas às transições $4f^0 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ e $4f^0 5d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^1(^2F_{7/2})$ e excitação nas transições $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ e no bandgap da matriz. Não se observou emissão dos íons TR^{3+} co-dopantes nos materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$, como esperado.

As curvas de termoluminescência e luminância mostraram que há duas regiões principais de armadilhas de elétrons nos materiais luminescentes, uma em 80 °C e outra em 350 °C, e que a co-dopagem do material SrS:Eu^{2+} com íons TR^{3+} aumentou a persistência luminescente do mesmo em mais de 5 vezes, de 13 min para 70 min nos materiais $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$. Além disso, foi constatado que a luminescência persistente dos materiais co-dopados foi praticamente a mesma, indicando que o mecanismo de luminescência persistente é governado pelos defeitos pontuais da matriz, sem que haja participação dos níveis energéticos dos íons terras raras divalentes, como é observado os diversos materiais.

As análises de espectroscopia UV-Vácuo permitiram a determinação do *bandgap* experimental do sulfeto de estrôncio em 4,5 eV, que fica dentro dos valores reportados na literatura. Como foram observadas as transições 4f-4f do Sm^{3+} , concluiu-se que os métodos sintéticos não foram capazes de reduzir o samário, mas foi constatado que o Yb^{2+} foi formado, e apresentou transição 4f-5d. Todos os espectros de emissão apresentaram uma banda em 500 nm referente à emissão oriunda de defeitos pontuais na matriz.

As curvas de XEOL total mostraram que há competição entre a luminescência persistente dos materiais e a excitação na borda-LIII do estrôncio em todos os casos estudados. Já na borda-K do enxofre, o SrS:Ce^{3+} e o SrS:Sm^{3+} apresentaram XEOL positivo, enquanto os materiais SrS:Eu^{2+} e $\text{SrS:Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ apresentaram XEOL negativo, entretanto, esses resultados não influenciaram na luminescência persistente dos materiais quando excitados nessas regiões. No mais, foi observado que os sulfetos de estrôncio dopados com íons terras raras apresentaram o fenômeno de luminescência persistente quando excitados por raios X.

Todos os resultados adquiridos convergiram na proposição de um mecanismo para a luminescência persistente do $\text{SrS:Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$. O mecanismo se baseia no armadilhamento de elétrons em defeitos pontuais da matriz com a formação de um par $\{\text{Eu}^{3+} + e^{-}\}$. Com o ganho de energia térmica do ambiente, esses elétrons migram via banda de condução para os níveis emissores do Eu^{2+} que estão parcialmente sobrepostos com a banda de condução, proporcionando emissão de luz vermelha por mais de 1 h.

Por fim, foram realizados testes com LEDs para obtenção de luz branca no estado sólido com os materiais luminescentes dispersos em *Sylgard* 184. Porém, o diagrama de cromaticidade CIE mostrou que os materiais excitados com LED azul e com LED ciano não atingiram a região desejada.

8.2 Perspectivas

Ainda há muito o que ser estudado sobre a co-dopagem do SrS:Eu^{2+} com Ce^{3+} . Nas análises espectroscópicas não se observou emissão do Ce^{3+} junto com Eu^{2+} , ainda que as transições do Ce^{3+} tenham tempo de vida menor que as do Eu^{2+} . Porém,

os resultados de luminescência persistente e XEOL total deixaram claro que o Ce^{3+} interfere no processo de emissão de luz do Eu^{2+} . Pode-se apenas supor que haja uma transferência de energia pouco eficiente do Ce^{3+} para o Eu^{2+} , mas estudos mais aprofundados são necessários para um melhor entendimento da interação desses dois íons.

Além disso, nas medidas de XEOL na borda-LIII do estrôncio, não ficou claro o motivo do aumento brusco de emissão na região de pré-borda observado nos materiais dopados com Ce^{3+} e Sm^{3+} . Foi proposto que há, na verdade, uma mistura de orbitais do enxofre e do estrôncio que seria passível de ser detectada em uma pré-borda de absorção, porém, a alta intensidade do pico deixa espaço para dúvidas. Estudos futuros como emissão de elétrons *Auger* seriam interessantes para se elucidar essa questão.

Apesar de não se ter obtido luz branca com os materiais luminescentes excitados com LEDs, sabe-se pelas simulações que com um LED de emissão em 495 nm é possível a obtenção de luz branca. Porém, mesmo que o comprimento de onda nominal do LED ciano comercial seja 495 nm, ele na verdade apresenta duas bandas de emissão, na região do verde e do azul. Espera-se, futuramente, fazer testes com um LED ciano “monocromático”.

Capítulo 9

Referências

9 Referências

- [1] IUPAC, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. 2005.
- [2] S. Cotton, "Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 46, no. 12, p. 1797, 1990.
- [3] Brian G. Wybourne, N. Spector, "Spectroscopic Properties of Rare Earths." *Science* (80), vol. 148, no. 3673, 1965.
- [4] G. H. Dieke and R. A. Satten, "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals," *Am. J. Phys.*, vol. 38, no. 3, pp. 399–400, 1970.
- [5] W. T. Carnall and H. Crosswhite, "Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃," *Argonne Natl. Lab.*, 1978.
- [6] J. Hölsä and R.-J. Lamminmäki, "Analysis of the 4f^N energy-level structure of the RE³⁺ ions in REOCl," *J. Lumin.*, vol. 69, no. 5–6, pp. 311–317, 1996.
- [7] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [8] H. Härmä and P. Hänninen, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, vol. 7. Springer, 2011.
- [9] F. T. Edelmann, "Lanthanides and actinides: Annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2007," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 2008, pp. 2515–2587, 2009.
- [10] L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. De Zea Bermudez, and S. J. L. Ribeiro, "Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 509–534, 2009.
- [11] H. F. Brito, O. L. Malta, M. C. F. C. Felinto, and E. E. S. Teotonio, *The Chemistry of Metal Enolates Chapter 3: Luminescence phenomena involving metal enolates*, vol. 1. 2009.
- [12] H. Härmä, T. Soukka, and T. Lövgren, "Europium nanoparticles and time-resolved fluorescence for ultrasensitive detection of prostate-specific antigen," *Clin. Chem.*, vol. 47, no. 3, pp. 561–568, 2001.
- [13] C. A. Kodaira *et al.*, "Biolabeling with nanoparticles based on Y₂O₃:Nd³⁺ and luminescence detection in the near-infrared," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 4, pp. 727–731, 2011.
- [14] W. G. Quirino *et al.*, "Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β-diketonate complexes," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 3, pp. 1096–1100, 2008.
- [15] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, "A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 8, pp. 2670–2673, 1996.
- [16] J. Holsä, "Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 4, pp. 42–45, 2009.

- [17] T. Katsumata, K. Sasajima, T. Nabaie, S. Komuro, and T. Morikawa, "Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 2, pp. 413–416, 1998.
- [18] T. Aitasalo, J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 10, pp. 4589–4598, 2006.
- [19] H. Aizawa *et al.*, "Fiber-optic Thermometer Using Afterglow Phosphorescence from Long Duration Phosphor," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. H17–H19, 2002.
- [20] M. Kowatari, D. Koyama, Y. Satoh, K. Iinuma, and S. Uchida, "The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 480, no. 2–3, pp. 431–439, 2002.
- [21] C.-N. Xu, W. Tadahiko, M. Akiyama, and X.-G. Zheng, "Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 17, pp. 2414–2416, 1999.
- [22] T. Maldiney *et al.*, "Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for in vivo imaging," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 30, pp. 11810–11815, 2011.
- [23] Z. Pan, Y. Y. Lu, and F. Liu, "Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 58–63, 2012.
- [24] F. Clabau, X. Rocquefelte, T. Le Mercier, P. Deniard, S. Jobic, and M. H. Whangbo, "Formulation of phosphorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 3212–3220, 2006.
- [25] P. Dorenbos, "Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 7, p. H107, 2005.
- [26] K. Van den Eeckhout, P. F. Smet, and D. Poelman, "Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A review," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 2536–2566, 2010.
- [27] L. C. V. Rodrigues *et al.*, "Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ " *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 20, pp. 11232–11240, 2012.
- [28] L. C. V. Rodrigues, H. F. Brito, J. Holsa, and M. Lastusaari, "Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} ," *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 4, pp. 382–390, 2012.
- [29] J. M. Carvalho *et al.*, "Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 ," *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 3, pp. 331–340, 2012.
- [30] D. Segal, "Chemical synthesis of ceramic materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 8, pp. 1297–1305, 1997.
- [31] L. E. Smart and E. A. Moore, *SOLID STATE CHEMISTRY: An Introduction*, 3rd ed. 2005.

- [32] T. Maridurai, D. Balaji, and S. Sagadevan, "Synthesis and Characterization of Yttrium Stabilized Zirconia Nanoparticles," *Mater. Res.*, vol. 19, no. 4, pp. 812–816, 2016.
- [33] L. Kurihara and S. Suib, "Sol-Gel Synthesis of Ternary Metal Oxides. Part 1. Synthesis and Characterization of MAl_2O_4 (M: Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, and Ba) and," *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 11, pp. 609–613, 1993.
- [34] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [35] T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, and C. Yan, "Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ phosphor nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 352–356, 2004.
- [36] C. Manjunatha, D. V. Sunitha, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, S. C. Sharma, and R. P. S. Chakradhar, "Combustion synthesis, structural characterization, thermo and photoluminescence studies of $\text{CdSiO}_3\text{:Dy}^{3+}$ nanophosphor," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 93, pp. 140–148, 2012.
- [37] D. R. BAGHURST, A. M. CHIPPIINDALE, and D. M. P. MINGOS, "Microwave syntheses for superconducting ceramics," *Nature*, vol. 332, no. 6162, pp. 311–311, 1988.
- [38] B. Vaidhyanathan, K. Balaji, and K. J. Rao, "Microwave-Assisted Solid-State Synthesis of Oxide Ion Conducting Stabilized Bismuth Vanadate Phases," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 11, pp. 3400–3404, 1998.
- [39] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P. A. Ramakrishnan, "Synthesis of inorganic solids using microwaves," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 882–895, 1999.
- [40] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*. 2006.
- [41] R. Stefani, A. D. Maia, E. E. S. Teotonio, M. A. F. Monteiro, M. C. F. C. Felinto, and H. F. Brito, "Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:RE}^{2+}$ (RE=Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 4, pp. 1086–1092, 2006.
- [42] J. Grimm, E. Beurer, P. Gerner, and H. U. Güdel, "Upconversion between 4f-5d excited states in Tm^{2+} -doped CsCaCl_3 , CsCaBr_3 , and CsCaI_3 ," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 4, pp. 1152–1157, 2007.
- [43] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides Central Research and Development Department, Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Co., The effective ionic radii of Shannon & Prewitt [Acta," *Acta Cryst.*, vol. A32, pp. 751–767, 1976.
- [44] S. E. Yoca, P. Palmeri, P. Quinet, G. Jumet, and E. Biémont, "Radiative properties and core-polarization effects in the W^{5+} ion," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 45, no. 3, 2012.
- [45] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana, "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides doped into Single Crystal LaF_3 ," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 3443–3457, 1989.

- [46] L. C. V. Rodrigues, "Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras," Universidade de São Paulo, 2012.
- [47] G. F. DeSa' *et al.*, *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*, vol. 196. 2000.
- [48] P. Dorenbos, "Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds," *J. Lumin.*, vol. 136, pp. 122–129, 2013.
- [49] P. Dorenbos, "Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$ (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds," *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 310–318, 2013.
- [50] H. Choi, C. H. Kim, C. H. Pyun, and S. J. Kim, "Valencies of Eu in CaS:Eu, La ," *J. Solid State Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 149–153, 1998.
- [51] P. Dorenbos, "Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals," *J. Lumin.*, vol. 108, no. 1–4, pp. 301–305, 2004.
- [52] P. Dorenbos, "Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors," *J. Lumin.*, vol. 122–123, no. 1–2, pp. 315–317, 2007.
- [53] S. Sato, "Optical Absorption and X-Ray Photoemission Spectra of Lanthanum and Cerium Halides," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 41, no. 3. pp. 913–920, 1976.
- [54] C. W. Thiel *et al.*, "Systematics of electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminum garnets," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 64, no. 8, pp. 1–13, 2001.
- [55] C. Pedrini, F. Rogemond, and D. S. McClure, "Photoionization thresholds of rare-earth impurity ions. $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$, $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$, and $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 4, pp. 1196–1201, 1986.
- [56] J. K. Lawson, S. A. Payne, S. A. Payne, and L. Livermore, "Excited-state absorption spectra and gain measurements of $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 8, no. 7, pp. 1404–1411, 1991.
- [57] U. Happek, S. . Basun, J. Choi, J. . Krebs, and M. Raukas, "Electron transfer processes in rare earth doped insulators," *J. Alloys Compd.*, vol. 303–304, pp. 198–206, 2000.
- [58] B. R. T. Frost, *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*, vol. 68, no. 1. 1977.
- [59] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.
- [60] M. Lastusaari *et al.*, "The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material," *Eur. J. Mineral.*, vol. 24, no. 5, pp. 885–890, 2012.
- [61] Lenard, P., Klatt, V., "Über die Phosphoreszenzen des Kupfers Wismuths und Mangans in den Erdalkalisulfiden", *An Annalen der Physik und Chemie Neue Folge*), v.38, p.90-107, 1889.
- [62] Lenard, P.; Klatt, V. Über die Erdalkaliphosphore. *Annalen der Physik*, v.15, n.12, p.225-282, 1904.
- [63] R. Sakai, T. Katsumata, S. Komuro, and T. Morikawa, "Effect of composition on the

- phosphorescence from BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ crystals," *J. Lumin.*, vol. 85, pp. 149–154, 1999.
- [64] J. Hölsä, H. Jungner, M. Lastusaari, and J. Niittykoski, "Persistent luminescence of Eu²⁺ doped alkaline earth aluminates, MAI₂O₄:Eu²⁺," *J. Alloys Compd.*, vol. 323–324, pp. 326–330, 2001.
- [65] Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, and C. W. Nan, "Anomalous luminescence in Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy phosphors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 6, pp. 996–998, 2002.
- [66] Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, X. Wang, and J. Zhang, "Preparation of a new long afterglow blue-emitting Sr₂MgSi₂O₇-based photoluminescent phosphor," *Luminescence*, pp. 1505–1506, 2001.
- [67] L. C. V. Rodrigues, J. Hölsä, M. Lastusaari, M. C. F. C. Felinto, and H. F. Brito, "Defect to R³⁺ energy transfer: colour tuning of persistent luminescence in CdSiO₃," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 9, p. 1612, 2014.
- [68] N. Holonyak and S. F. Bevacqua, "Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 82–83, 1962.
- [69] S. Koizumi and K. Watanabe, "Ultraviolet Emission from pn Junction," *Science (80-.)*, vol. 292, no. 5523, pp. 1899–1901, 2012.
- [70] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 13, pp. 1687–1689, 1994.
- [71] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 1363–1398, 1994.
- [72] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, "Coherent light emission from GaAs junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 366–368, 1962.
- [73] T. Hashimoto, F. Wu, J. S. Speck, and S. Nakamura, "A GaN bulk crystal with improved structural quality grown by the ammonothermal method," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 568–571, 2007.
- [74] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, p. L1998, 1991.
- [75] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. Denbaars, and S. Nakamura, "Prospects for LED lighting," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 4, pp. 180–182, 2009.
- [76] H. S. Jang, W. Bin Im, D. C. Lee, D. Y. Jeon, and S. S. Kim, "Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs," *J. Lumin.*, vol. 126, no. 2, pp. 371–377, 2007.
- [77] N. C. George, K. A. Denault, and R. Seshadri, "Phosphors for Solid-State White Lighting," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 43, no. 1, pp. 481–501, 2013.
- [78] I. Moreno and U. Contreras, "Color distribution from multicolor LED arrays," *Opt. Express*, vol. 15, no. 6, pp. 3607–3618, 2007.

- [79] J. Ziegler *et al.*, "Silica-coated InP/ZnS nanocrystals as converter material in white LEDs," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4068–4073, 2008.
- [80] W. Bin Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, " $\text{La}_{1-x-0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sr}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_5$ solid solutions as tunable yellow phosphors for solid state white lighting," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 9, p. 1325, 2009.
- [81] W. Bin Im *et al.*, "Efficient and color-tunable oxyfluoride solid solution phosphors for solid-state white lighting," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 20, pp. 2300–2305, 2011.
- [82] E. F. Schubert and J. K. Kim, "Solid-state light sources getting smart," *Science (80-.)*, vol. 308, no. 5726, pp. 1274–1278, 2005.
- [83] J. M. Osepchuk, "A History of Microwave Heating Applications," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 32, no. 9, pp. 1200–1224, 1984.
- [84] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, and D. Michael P. Mingos, "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 27, no. 3, p. 213, 1998.
- [85] C. S. Pedroso, J. M. Carvalho, L. C. V Rodrigues, J. Ho, and H. F. Brito, "Rapid and Energy-Saving Microwave-Assisted Solid-State Synthesis Materials Ca s," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 19563–19604, 2016.
- [86] Y. Nishisu and M. Kobayashi, "Particulate Fluorescent Material of $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)$ and Process of Preparing Same," 5413736, 1995.
- [87] J. M. Carvalho, "Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido," Universidade de São Paulo, 2015.
- [88] S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University Press, 1985.
- [89] R. Pandey, A. B. Kunz, and J. Vail, "Study of point defects in alkaline-earth sulfides," *J. Mater. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 1362–1366, 1988.
- [90] K. Korthout, K. Van Den Eeckhout, J. Botterman, S. Nikitenko, D. Poelman, and P. F. Smet, "Luminescence and x-ray absorption measurements of persistent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ powders: Evidence for valence state changes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 8, pp. 1–7, 2011.
- [91] S. Carlson *et al.*, "X-ray absorption study of rare earth ions in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 31, no. 12, pp. 1877–1879, 2009.
- [92] M. E. Fleet, X. Liu, S. L. Harmer, and P. L. King, "Sulfur K-edge XANES spectroscopy: Chemical state and content of sulfur in silicate glasses," *Can. Mineral.*, vol. 43, no. 5, pp. 1605–1618, 2005.
- [93] M. E. Fleet, "XANES spectroscopy of sulfur in Earth materials," *Can. Mineral.*, vol. 43, no. 6, pp. 1811–1838, 2005.

- [94] N. Métrich, A. J. Berry, H. S. C. O'Neill, and J. Susini, "The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, no. 8, pp. 2382–2399, 2009.
- [95] R. Pandey and S. Sivaraman, "Spectroscopic Properties of Defects in Alkaline-Earth Sulfides," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no. 1, pp. 211–225, 1991.
- [96] Y. Kaneko and T. Koda, "New developments in IIa-VIb (alkaline-earth chalcogenide) binary semiconductors," *J. Cryst. Growth*, vol. 86, no. 1–4, pp. 72–78, 1990.
- [97] D. Kulesza, J. Cybińska, L. Seijo, Z. Barandiarán, and E. Zych, "Anomalous Red and Infrared Luminescence of Ce^{3+} Ions in $\text{SrS}:\text{Ce}$ Sintered Ceramics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 49, pp. 27649–27656, 2015.
- [98] L. C. V. Rodrigues *et al.*, "Co-dopant influence on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 439, pp. 67–71, 2014.
- [99] P. F. Smet, J. Botterman, K. Van Den Eeckhout, K. Korthout, and D. Poelman, "Persistent luminescence in nitride and oxynitride phosphors: A review," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 36, no. 11, pp. 1913–1919, 2014.
- [100] A. J. J. Bos *et al.*, "Study of TL glow curves of YPO_4 double doped with lanthanide ions," *Radiat. Meas.*, vol. 46, no. 12, pp. 1410–1416, 2011.
- [101] T. Yamase, T. Kobayashi, M. Sugeta, and H. Naruke, "Europium(III) luminescence and intramolecular energy transfer studies of polyoxometalloeuropates," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 28, pp. 5046–5053, 1997.
- [102] A. B. Parmentier, J. J. Joos, P. F. Smet, and D. Poelman, "Luminescence of ytterbium in CaS and SrS ," *J. Lumin.*, vol. 154, pp. 445–451, 2014.
- [103] K. van den Eeckhout, "Persistent luminescence : kinetics and compounds," *PhD Thesis*, no. January 2013, 2013.
- [104] R. T. Haasch, "X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and auger electron spectroscopy (AES)," in *Practical Materials Characterization*, 2014, pp. 93–132.
- [105] P. J. R. Montes, M. E. G. Valerio, and M. V. S. Rezende, "Journal of Electron Spectroscopy and Mechanisms of radioluminescence of rare earths doped SrAl_2O_4 and $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ excited by X-ray," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 189, pp. 39–44, 2013.
- [106] P. Dorenbos, "The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds," *J. Lumin.*, vol. 111, no. 1–2, pp. 89–104, 2005.
- [107] DOW CORNING, "Electronics Sylgard ® 184 Silicone Elastomer," *Product Datasheet*. pp. 1–3, 2014.

- [108] Carvalho, J. M., Pedroso, C. C. S., Machado, I. P et al. "Persistent luminescence warm-light LEDs based on Ti-doped RE₂O₂S materials prepared by rapid and energy-saving microwave-assisted synthesis", J. Mater Chem C, Accepted, 2018.

Anexos

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados Pessoais

Nome: Danilo Ormeni Almeida dos Santos

Local e data de nascimento: São Paulo - SP, 30/01/1991.

2. Educação

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2010 - 2015

Bacharelado em Química

Cardiff University, Cardiff - País de Gales, 2013-2014

Graduação sanduíche em Química

3. Ocupação

Bolsista de mestrado, CNPq, Mar/2016 - Mar/2018

4. Publicações

New microwave-assisted synthesis and investigation on the persistent luminescence mechanism of $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$. ICL - International Conference on Luminescence, 2017. (Poster).

New synthesis of red-emitting $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ combined with blue LED for solid-state persistent lighting. IUPAC, 2017. (Poster).