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

LUCAS CARVALHO VELOSO RODRIGUES

**Preparação e desenvolvimento do mecanismo da
luminescência persistente de materiais dopados
com íons terras raras**

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

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
04/07/2012

LUCAS CARVALHO VELOSO RODRIGUES

**Preparação e desenvolvimento do mecanismo da
luminescência persistente de materiais dopados
com íons terras raras**

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

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo
2012

Ficha Catalográfica

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

R696p Rodrigues, Lucas Carvalho Veloso
Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência
persistente de materiais dopados com íons terras raras / Lucas
Carvalho Veloso Rodrigues. -- São Paulo, 2012.
207p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Brito, Hermi Felinto de

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

546.4 CDD

A Deus, pelo dom da vida.

*Aos meus pais Walter e Rosângela por
guiarem minha vida com alegria,
carinho e amor.*

*Aos meus irmãos Thiago, Carolina,
Paulo e Andréia e meu sobrinho
Gustavo por tornarem minha vida mais
alegre.*

*Ao Professor Hermi, pelas valiosas
lições de química e de vida.*

Agradecimentos

A Deus pela vida.

Aos meus pais Walter e Rosângela, aos meus irmãos Thiago, Carolina, Paulo e Andréia e meu sobrinho Gustavo por todo o carinho e apoio.

Ao Thiago e Fernanda por todo apoio e abrigo no período final de doutorado.

Aos meus amigos e companheiros Leonardo, Mariana G., Mariana S., Adriane, Fernando H. Isabela, Liliane, Alê, Nina, Katiane, Lipe, Bruno, Nilo, Sueli, Clarinda, Luana, Rodrigo, Rafa M., Raphael, Will, Vitor, Priscila e tantos outros, por sempre tornarem minha vida alegre.

Ao Prof. Dr. Hermi Brito por todos os ensinamentos, amizade e convivência durante todos esses anos.

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

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

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI) e Coimbra Group.

Ao Prof. Dr. Oscar Malta pelas discussões construtivas e pelos ensinamentos passados.

Ao Dr. Roberval Stefani por ter me introduzido na pesquisa da luminescência persistente.

A Profa. Dra. Maria Cláudia Felinto pela amizade, pelas medidas de difração de raios X e pelas importantes correções no trabalho.

A Prof. Wanda de Oliveira por toda contribuição nesse trabalho.

Aos Profs. Koiti Araki e Vera Leopoldino pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Dr. Mika Lastusaari pela convivência na Finlândia e pelas contribuições nas análises estruturais e de EXAFS.

Ao Dr. Taneli Laamanen pelos cálculos DFT.

Ao Prof. Dr. Luiz Nunes pelos experimentos com luz Laser e pelas discussões.

Ao Laboratório de datação da Universidade de Helsinki e ao Prof. Shiguo Watanabe, à Dra. Roseli Gennari e às alunas Adriana Alves e Débora Gonçalves pelas medidas de termoluminescência.

Aos laboratórios de radiação Síncrotron HASYLAB, MAX-lab e LNLS pelos experimentos de espectroscopia de absorção de raios X e de excitação na região do UV–UV vácuo.

Ao Dr. Aleksei Kotlov (HASYLAB), Dr. Stefan Carlson e Dra. Katarina Norén (MAX-lab) além da Dra. Anna Levinsky e do Júnior Maurício (LNLS) pelo suporte nos experimentos com radiação Síncrotron.

Aos amigos do Laboratório dos elementos do bloco-f Ana, Kai, Danilo, Zé, Cassio, Helliomar, Ivan, Tiago, Latif, Israel, Marco Aurélio, Marco Guedes, Adriana, Alessandra, Ércules, Akemi e Kátia pelas discussões, descontrações e ótima convivência durante todos esses anos.

Aos técnicos Rafael, Audrey, Marco A. e Cezar pelo suporte.

Aos amigos do IPEN Edison, Paula, Débora, Elen, Liana, Clarissa, Jacinete, Klauss e Gabriel pelos momentos de alegria e discussões.

Aos amigos do Laboratório de química de materiais e química analítica da Universidade de Turku, Finlândia, Emilia, Taneli, Mikael, Laura e Marja por terem deixado a Finlândia um pouco menos fria.

A todos os amigos do Instituto de Química da USP pelos cafés, reagentes emprestados, congressos e pelas conversas que alegraram esse período de pós-graduação.

Aos meus padrinhos Valéria, Ricardo, Leilor e Solange por todo o carinho.

Aos meus avós Maneco, Desi e Tia Dinha e a todos meus primos e tios pela convivência fraterna.

Aos meus amigos espalhados pelo Brasil e pelo mundo pelos ótimos momentos proporcionados na minha vida.

Aos amigos do C. E. Wantuil de Freitas pelo apoio, carinho e companheirismo.

*"O pensamento é a nossa dignidade.
Tratemos, por conseguinte, de
pensar bem, pois aí é que está o
princípio da moral."*

Blaise Pascal

RESUMO

Rodrigues, L.C.V. **Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras.** 2012. 207p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Materiais com luminescência persistente são normalmente baseados em aluminatos e silicatos dopados com íons Eu^{2+} , portanto buscam-se novos materiais com diferentes dopantes. Consequentemente, os materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (R: La-Lu) foram preparados pelo método de combustão com temperaturas de ignição entre 400 e 600 °C, assim como pelo método cerâmico a 1500 °C. Os sistemas mais versáteis $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ foram preparados apenas pelo método cerâmico a 950 °C. Para estudar a estrutura e a pureza de fase dos materiais utilizou-se espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X (método do pó) e microscopia eletrônica de varredura. Os estados de oxidação e o ambiente ao redor dos íons terras raras foram investigados com a espectroscopia de absorção de raios X com radiação Síncrotron (XANES e EXAFS). As propriedades da luminescência persistente dos fósforos foram investigadas com as técnicas de termoluminescência (TL), fotoluminescência e espectroscopia com radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo. Baseado nas medidas de TL, a estrutura dos defeitos dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Nd e Dy) e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Gd e Tb) mostrou-se ideal para a luminescência persistente a temperatura ambiente. Os espectros de XANES indicaram a presença dos estados divalente e trivalente do Eu dopado na matriz BaAl_2O_4 , enquanto que apenas íons TR^{3+} co-dopantes foram observados (exceto Ce^{IV}). O íon Eu^{3+} pode estar presente devido ao processo de migração do elétron do íon Eu^{2+} para a banda de condução durante o processo de excitação. Em contraste, para o sistema $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$, foram observadas apenas as espécies trivalentes TR^{3+} , excluindo, portanto, a oxidação direta $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{\text{IV}}$. Apenas a transição interconfiguracional $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} foi observada na luminescência persistente dos

materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$. Por outro lado, para a matriz CdSiO_3 dopada com íons Pr^{3+} e Tb^{3+} , apenas as transições $4f^n-4f^n$ foram observadas, sem a presença da banda de emissão defeitos observada tanto no espectro de emissão sob excitação no UV como no espectro de luminescência persistente do $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$. O *band gap* das matrizes BaAl_2O_4 (6,5 eV) e CdSiO_3 (5,28 eV) foi obtido com a espectroscopia de excitação no UV–UV vácuo. A posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ determinada com o auxílio da banda de transferência de carga ligante metal (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ confirmou o papel dos elétrons como carregadores de carga no mecanismo da luminescência persistente dos íons Eu^{2+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} . Por fim, os mecanismos da luminescência persistente foram desenvolvidos, e, apesar de serem diferentes, os mecanismos para os íons Eu^{2+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} apresentaram princípios similares. Esta semelhança confirma a solidez da interpretação dos dados experimentais dos materiais com luminescência persistentes dopados com Eu^{2+} e encoraja a expansão de modelos similares para outros materiais com luminescência persistente no futuro. Cálculos teóricos com, por exemplo, método DFT poderão no futuro ser utilizados para refinar o modelo, diminuir o trabalho experimental e para descobrir novos modelos para sistemas que o atual modelo não pode ser aplicado, como no caso dos materiais dopados com Eu^{3+} .

Palavras-chave: Luminescência persistente, Aluminato de bário, Metasilicato de cádmio, Terras raras, Defeitos, Radiação Síncrotron.

ABSTRACT

Rodrigues, L.C.V. **Preparation and development of the persistent luminescence mechanism of rare earth doped materials.** 2012. 207p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Persistent luminescent materials are usually based on Eu^{2+} doped aluminates or silicates, though novel materials with different dopants are sought for. Accordingly, $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ (R: La-Lu) materials were prepared by the combustion method with ignition temperatures between 400 and 600 °C as well as with the solid state reaction at 1500 °C. The more versatile $\text{CdSiO}_3:\text{R}^{3+}$ systems were prepared only with the solid state reaction at 950 °C. Infrared absorption spectroscopy, X-ray powder diffraction and Scanning Electron Microscopy techniques were used to study the structure and phase purity of the materials. The oxidation states of the rare earths and their environment were investigated with synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy (XANES and EXAFS). The persistent luminescence properties of the phosphors were investigated with thermoluminescence (TL), photoluminescence and synchrotron radiation UV-VUV spectroscopy. Based on the TL measurements, the trap structure for $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ (R: Nd and Dy) and $\text{CdSiO}_3:\text{R}^{3+}$ (R: Pr, Gd and Tb) is ideal for room temperature persistent luminescence. The XANES spectra indicated the presence of both divalent and trivalent europium doped in the BaAl_2O_4 host, while only trivalent rare earth co-dopants were observed (except Ce^{IV}). Eu^{3+} may be present because of *in situ* charging of persistent luminescence. In contrast for the $\text{CdSiO}_3:\text{R}^{3+}$ system, only the trivalent R^{3+} species were observed, thus excluding the direct $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{R}^{\text{IV}}$ (R: Pr and Tb) oxidation. Only the typical interconfigurational $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} ion was observed in the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ materials. On the other hand, for the Pr^{3+} and Tb^{3+} doped CdSiO_3 , only $4f^n-4f^n$ transitions were observed with no traces of the defect band emission observed in either the conventional UV excited or persistent luminescence spectra of $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$. The band gap energy for the hosts BaAl_2O_4 (6.5 eV) and CdSiO_3 (5.28 eV)

were obtained with the UV-VUV excitation spectroscopy. The $R^{2+/3+}$ energy levels positions determined with the aid of the $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}$ ligand to metal charge transfer transition (LMCT) confirmed the role of electrons as the charge carriers in the mechanism of Eu^{2+} , Pr^{3+} and Tb^{3+} persistent luminescence. Finally, the persistent luminescence mechanisms were constructed and, despite the differences, the mechanisms for Eu^{2+} , Tb^{3+} and Pr^{3+} proved to be rather similar. This similarity confirms the solidity of the interpretation of experimental data for the Eu^{2+} doped persistent luminescence materials and encourages the expansion of similar models for other persistent luminescence materials in the future. Theoretical calculations by *e.g.* DFT method can be used to refine the model, to decrease experimental work and to find different models for systems where the present model evidently fails, *e.g.* Eu^{3+} doped materials.

Keywords: Persistent luminescence, Barium aluminate, Cadmium metasilicate, Rare earths, Defects, Synchrotron radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema de emissão de um íon ativador (A) em uma matriz a) sem e b) com um íon sensibilizador (S)	28
Figura 1.2.	Esquema das bandas de valência, condução e <i>band gap</i> de um material e suas propriedades associadas.	29
Figura 1.3.	Ilustração dos defeitos pontuais intrínsecos na rede do NaCl. a) Defeitos Frenkel e b) defeitos Schottky.	31
Figura 1.4.	Quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras.	34
Figura 1.5.	Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd(III).	35
Figura 1.6.	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr.	37
Figura 1.7.	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons a) TR^{2+} e b) TR^{3+}	39
Figura 1.8.	Posição dos níveis fundamentais 4f e dos primeiros níveis 5d dos íons $TR^{2+/3+}$ na matriz $Sr_2MgSi_2O_7$	41
Figura 1.9.	Posição dos níveis de energia fundamentais dos íons TR^{2+} determinados por meio da transição LMCT [$O(2p) \rightarrow TR^{3+}$].	42
Figura 1.10.	Mecanismo da luminescência persistente do ZnS proposto em 1939, por Johnson	45
Figura 1.11.	Mecanismo da luminescência persistente do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ proposto por Matsuzawa <i>et al.</i>	46
Figura 1.12.	Mecanismo da luminescência persistente do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ proposto por Clabau <i>et al.</i>	47
Figura 1.13.	Mecanismo da luminescência persistente do $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ proposto por Dorenbos.	48
Figura 1.14.	Mecanismo da luminescência persistente do sistema $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, TR^{3+}$ proposto por Aitasalo <i>et al.</i>	49
Figura 1.15.	Mecanismos da luminescência persistente propostos por a) Matsuzawa, b) Clabau, c) Dorenbos e d) Aitasalo.	51
Figura 1.16.	Mecanismo proposto por Liu <i>et al.</i> sobre a luminescência persistente dos sistemas $CdSiO_3:TR^{3+}$	52
Figura 3.1.	Fluxograma da obtenção do material $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ – Método cerâmico. . .	70
Figura 3.2.	Fluxograma da obtenção do $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, TR^{3+}$ – Método de combustão.	71
Figura 3.3.	Fluxograma da obtenção dos fósforos $CdSiO_3:TR^{3+}$ – Método cerâmico.	72
Figura 3.4.	Esquema do fenômeno da termoluminescência: 1) absorção de luz, 2)	

	armadilhamento do elétron e 3) emissão de luz após a absorção de energia térmica.	74
Figura 3.5.	Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X. ...	77
Figura 3.6.	Esquema da interferência de ondas no átomo central: a) construtiva e b) destrutiva.	78
Figura 4.1.	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico nas temperaturas 250, 700 e 1500 °C.	85
Figura 4.2.	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico (1500 °C) e de combustão (400 °C).	86
Figura 4.3.	Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ preparados pelo métodos cerâmico.	88
Figura 4.4.	A estrutura hexagonal (grupo espacial P6_3) do BaAl_2O_4 consistindo em íons Ba^{2+} situados em canais de tetraedros de AlO_4	89
Figura 4.5.	Ambiente químico do íon Eu^{2+} nos sítios Ba1 (esquerda) e Ba2 (direita) da estrutura otimizada do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. As posições de oxigênio não otimizadas são marcadas nas esferas tracejadas.	90
Figura 4.6.	A estrutura cristalina do CdSiO_3 (ou $\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) gerada pelo software DIAMOND.	92
Figura 4.7.	Estrutura cristalina da matriz CdSiO_3 , gerada pelo software DIAMOND, contendo o <i>cluster</i> de defeitos $\text{TR}_{\text{Cd}}^{\bullet} - \text{O}_i^{\bullet} - \text{TR}_{\text{Cd}}^{\bullet}$	94
Figura 4.8.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo métodos cerâmico nas temperaturas 250, 700, 1150 e 1500 °C.	96
Figura 4.9.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico a 1500 °C com diferentes concentrações de Eu^{2+} e Dy^{3+}	97
Figura 4.10.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo métodos de combustão a 400, 500 e 600 °C e comparados com aquele do método cerâmico (1500 °C).	98
Figura 4.11.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Nd, Tb, Dy e Tm) preparados pelo método de combustão a 500 °C.	100
Figura 4.12.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (Tb^{3+} : 0; 0,1; 1 e 10 %) (*: impureza de Tb_2SiO_5).	101
Figura 4.13.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Pr^{3+} : 0; 0,1; 1 e 10 %) (*: impureza de $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$).	102
Figura 4.14.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (Gd^{3+} : 0; 0,1; 1 e 10 %) (*: impureza de Gd_2SiO_5).	103
Figura 4.15.	Micrografias dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico com aumentos de a) 5000x, b) 9500x e c) 20000x e pelo método de	

	combustão a 400 °C com aumentos de d) 5000x, e) 9500x e f) 23000x.	105
Figura 4.16.	Micrografias do material CdSiO_3 com aumentos de a) 10000x, b) 25000x.	106
Figura 4.17.	Micrografias do $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ com aumento de 10000x com diferentes concentrações de Tb^{3+} (% em mol de Cd^{2+}): a) 0; b) 0,1; c) 1; e d) 10.	107
Figura 4.18.	Espectros de absorção de raios X na região XANES registrados na borda L_{III} do Eu nos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico e de combustão.	109
Figura 4.19.	Espectros de absorção de raios X na região XANES da borda L_{III} do Eu dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) preparados pelo método de combustão.	110
Figura 4.20.	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando as bordas L_{II} ou L_{III} dos co-dopantes TR dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ preparados pelo método de combustão.	112
Figura 4.21.	Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ para os íons a) Eu^{2+} e b) $\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ e Yb^{3+}	113
Figura 4.22.	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Tb nos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ a) com 1 e 10 % de Tb^{3+} registrado a 300 K e b) com 1% de Tb a 10 e 300 K.	115
Figura 4.23.	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Pr nos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ a) com 1 e 10 % de Pr^{3+} registrado a 300 K e b) com 1% de Pr registrados a 10 e 300 K.	116
Figura 4.24.	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do a) Eu e b) Gd nos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ a 300 K.	117
Figura 4.25.	Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS registrados a 10 e 300 K para o material $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$	118
Figura 5.1	Curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ com diferentes concentrações de Eu^{2+} e Dy^{3+} preparados pelo métodos cerâmico.	126
Figura 5.2.	Curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método de combustão em diferentes temperaturas.	128
Figura 5.3.	Deconvolução das curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) cerâmico e b) de combustão. ...	129
Figura 5.4.	Curvas de emissão termoluminescente com diferentes tempos de espera dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) cerâmico e b) de combustão.	130
Figura 5.5.	Curvas de emissão termoluminescente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Sm, Gd, Tb e Yb) preparados pelo método de combustão.	131
Figura 5.6.	Curvas de emissão termoluminescente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Nd, Dy, Er e Tm) preparados pelo método de combustão.	132

Figura 5.7.	Deconvolução das curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a) sem co-dopante, b) Pr^{3+} , c) Nd^{3+} , d) Dy^{3+} , e) Er^{3+} e f) Tm^{3+}	134
Figura 5.8.	Profundidade das armadilhas dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	134
Figura 5.9.	Curvas de emissão termoluminescente da matriz CdSiO_3 não dopada e dopada com Pr^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , preparados pelo método cerâmico.....	136
Figura 5.10.	Deconvolução das curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$. TR: a) nenhum, b) Pr , c) Gd e d) Tb	137
Figura 5.11.	Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico registrados com emissão monitorada em 500 nm a 300 K.	138
Figura 5.12.	Espectros de excitação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (1% Eu^{2+} / 2% Dy^{3+}) preparado pelo método cerâmico, registrados com emissão monitorada em 435 e 504 nm (77 K).....	139
Figura 5.13.	Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos de combustão (400, 500 e 600 °C) e cerâmico (1500 °C) registrados com emissão monitorada em 500 nm a 300 K.	140
Figura 5.14.	Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) registrados com emissão monitorada em 500 nm a 300 K.	141
Figura 5.15.	Espectro de excitação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 500 °C, após <i>delay</i> de 1 ms com emissão monitorada em 616 nm, a 77 K.	142
Figura 5.16.	Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico registrados sob excitação em 340 nm a 300 K.	143
Figura 5.17.	Densidade dos estados (DOS) calculada (método GGA+U, U: 7,62 eV) do BaAl_2O_4 otimizado com Eu^{2+} nos sítios Ba1 e Ba2. A figura inserida mostra a DOS calculada dos níveis $4f^6 5d^1$ do íon Eu^{2+}	144
Figura 5.18.	Espectros de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ e da amostra após reação com água, registrados sob excitação em 340 nm a 300 K (esquerda). A figura inserida mostra fotografias dos fósforos antes e após reação com água sob radiação em 365 nm. Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão dos fósforos antes e após a reação com água (direita).	145
Figura 5.19.	Espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico com 1 % Eu^{2+} e 2 % Dy^{3+} registrado a 77 K, sob excitação em 327 nm.	146
Figura 5.20.	Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos de combustão (400, 500 e 600 °C) e cerâmico (1500 °C) registrados sob excitação em 340 nm a 300 K (esquerda). Fotografias dos fósforos preparados pelos dois métodos sob radiação em 365 nm (direita).	147
Figura 5.21.	Espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 400 °C registrado sob excitação em 393 nm a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon	

	Eu ³⁺	148
Figura 5.22.	Espectros de emissão dos fósforos BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,TR ³⁺ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) registrados sob excitação em 333 nm (350 para o íon Ce ³⁺) a 300 K.	149
Figura 5.23.	Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ preparado pelo método de combustão a 500 °C, registrados sob excitação em 333 nm e 120 s após irradiação em 365 nm, respectivamente (esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão sob radiação UV e para a luminescência persistente.	150
Figura 5.24.	Curvas de decaimento da luminescência do fósforo BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ preparado pelo método de combustão a 500 °C, registrados a 77 K com $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ (nm): a) 355/505 e b) 393/613.	151
Figura 5.25.	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ preparados pelos métodos cerâmico (1500 °C) e de combustão (400, 500 e 600 °C), registradas em 504 nm, após cessada a irradiação em 340 nm por 30 min (esquerda). Fotografias da luminescência persistente do fósforo preparado pelo método de combustão a 500 °C (direita). . .	152
Figura 5.26.	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos BaAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,TR ³⁺ (TR: Nd, Dy, Er e Tm) registradas em 500 nm, após cessada a irradiação em 340 nm por 30 min.	153
Figura 5.27.	Espectros de excitação dos fósforos CdSiO ₃ e CdSiO ₃ :Gd ³⁺ preparados pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 400 nm, a 300 K.	154
Figura 5.28.	Espectro de excitação do fósforo CdSiO ₃ :Pr ³⁺ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 606 nm, a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região entre 250 e 400 nm relativo às transições da matriz CdSiO ₃ e 4f ² (³ H ₄)→4f ¹ 5d ¹ do íon Pr ³⁺	155
Figura 5.29.	Espectro de excitação do fósforo CdSiO ₃ :Eu ³⁺ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 613 nm, a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região entre 250 e 300 nm relativo à transição LMCT.	156
Figura 5.30.	Espectro de excitação do fósforo CdSiO ₃ :Tb ³⁺ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 544 nm, a 300 K.	157
Figura 5.31.	Espectro de emissão da matriz CdSiO ₃ preparada pelo método cerâmico, sob excitação em 250 nm, a 300 K (esquerda). Fotografia da emissão da matriz sob radiação em 254 nm.	158
Figura 5.32.	Espectros de emissão dos fósforos CdSiO ₃ :Gd ³⁺ com 0,1, 1 e 10% de Gd ³⁺ , sob excitação em 250 nm, a 300 K.	159
Figura 5.33.	Espectro de emissão do fósforo CdSiO ₃ :Pr ³⁺ com 0,1% de Pr ³⁺ , sob excitação em 250 nm, a 300 K.	160
Figura 5.34.	Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Pr ³⁺ e os principais processos de relaxação cruzada.	161
Figura 5.35.	Espectro de emissão do fósforo CdSiO ₃ :Eu ³⁺ com 1 % de Eu ³⁺ , sob excitação em	

	263 nm, a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região entre 576 e 582 nm relativo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	162
Figura 5.36.	Espectros de emissão do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ com 1% de Tb^{3+} , sob excitação na matriz (247), na transição f-d (306) e na transição intraconfiguracional f-f (378 nm), a 300 K.	163
Figura 5.37.	Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo $CdSiO_3:Gd^{3+}$, registrados sob excitação em 250 nm e 120 s após irradiação em 250 nm, respectivamente.	164
Figura 5.38.	Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo $CdSiO_3:Gd^{3+}$, registrados sob excitação em 250 nm e 120 s após irradiação em 250 nm, respectivamente (esquerda). Fotografia da luminescência persistente do fósforo $CdSiO_3:Pr^{3+}$ após cessada irradiação em 254 nm.	165
Figura 5.39.	Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$, registrados sob excitação em 247 nm e 120 s após irradiação em 247, 306 e 378 nm, respectivamente.	166
Figura 5.40.	Diagrama de cromaticidade da emissão e luminescência persistente dos fósforos $CdSiO_3:TR^{3+}$ (TR: Pr, Eu, Gd e Tb).	167
Figura 5.41.	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $CdSiO_3:Gd^{3+}$ (0,1; 1 e 10 %) registradas em 437 nm, após cessada a irradiação em 250 nm por 30 min (esquerda). Fotografias da luminescência persistente do fósforo com 1 % de Gd^{3+} , após cessada a irradiação em 254 nm (direita).	169
Figura 5.42.	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $CdSiO_3:Pr^{3+}$ (0,1; 1 e 10 % Pr^{3+}) registradas em 606 nm, após cessada a irradiação em 250 nm por 30 min.	170
Figura 5.43.	Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $CdSiO_3:Tb^{3+}$ (0,1; 1 e 10 % Tb^{3+}) registradas em 544 nm, após cessada a irradiação em 250 nm por 30 min (esquerda). Fotografias da luminescência persistente do fósforo com 1 % de Tb^{3+} após cessada a irradiação em 254 nm (direita)	171
Figura 5.44.	Espectro de emissão do fósforo $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ preparado pelo método de combustão registrado sob radiação Síncrotron em 92 nm a 20 K.	173
Figura 5.45.	Espectro de excitação na região do UV–UV vácuo do fósforo $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ preparado pelo método de combustão registrado com emissão monitorada em 504 nm a 10 K. A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação na região entre 170 e 210 nm.	174
Figura 5.46.	Espectros de emissão da matriz $CdSiO_3$ dopada com Eu^{3+} registrados sob radiação Síncrotron no UV vácuo (90 nm) a 10 e 300 K.	175
Figura 5.47.	Espectro de emissão da matriz $CdSiO_3$ dopada com Tb^{3+} registrado sob radiação Síncrotron no UV vácuo (90 nm) a 10 K.	176
Figura 5.48.	Espectros de excitação na região do UV–UV vácuo da matriz $CdSiO_3$ dopada com Eu^{3+} e Tb^{3+} registrados com emissão monitorada em 610 (Eu^{3+}) e 545 (Tb^{3+}) nm a 10 K. A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ na região entre 200 e 260 nm.	177

Figura 5.49.	Posição dos níveis fundamentais $4f^n$ e dos primeiros níveis $5d$ dos íons TR^{2+} na matriz $BaAl_2O_4$	179
Figura 5.50.	Posição dos níveis $4f^n$ dos íons Eu^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} na matriz $CdSiO_3$	182
Figura 5.51.	Posição dos níveis fundamentais $4f^n$ dos íons $TR^{2+/3+}$ e dos primeiros níveis excitados $4f$ e $5d$ dos íons TR^{3+} na matriz $CdSiO_3$	183
Figura 5.52.	Mecanismo da luminescência persistente do fósforo $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$	185
Figura 5.53.	Mecanismo da luminescência persistente do Tb^{3+} dopado na matriz $CdSiO_3$	187
Figura 5.54.	Mecanismo da luminescência persistente do Pr^{3+} dopado na matriz $CdSiO_3$	189
Figura A.1.	Difratogramas de raios X dos materiais $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, TR^{3+}$ (TR: Pr, Sm, Gd, Er, e Yb) preparados pelo método de combustão a 500 °C.	200
Figura A.2.	Difratogramas de raios X dos materiais $CdSiO_3:Eu^{3+}$ (% Eu^{3+} : 0; e 1).	200
Figura A.3.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Eu^{3+}$ (1%), registrado a 77 K sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 613 nm.	201
Figura A.4.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Pr^{3+}$ (0,1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 606 nm.	201
Figura A.5.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Pr^{3+}$ (1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 606 nm.	201
Figura A.6.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Pr^{3+}$ (10%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 606 nm.	202
Figura A.7.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ (0,1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 545 nm.	202
Figura A.8.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ (1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 545 nm.	202
Figura A.9.	Curva de decaimento da luminescência do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ (10%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 545 nm.	203
Figura A.10.	Espectro de emissão do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ sob excitação na transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ em 488 nm utilizando Laser de Ar^+ a 300 K.	203

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Configurações eletrônicas, níveis fundamentais e raios iônicos (RI) dos íons TR^{3+} e dos TR^{2+} e TR^{IV} mais estáveis.	35
Tabela 1.2.	Energia da transição de transferência de carga dos íons TR^{3+} relativos ao íon Eu^{3+}	42
Tabela 3.1.	Substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais e suas procedências.	69
Tabela 4.1.	Tamanhos médios de cristalito dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico (1500 °C) e de combustão em 400, 500 e 600 °C, calculados pela formula de Scherrer.	99
Tabela 5.1.	Comparação entre métodos de síntese, tamanho médio de cristalito e parâmetros das curvas de emissão termoluminescente.	128
Tabela 5.2.	Tempos de vida de emissão da matriz CdSiO_3 : dopada com 0,1, 1 e 10% de Pr^{3+} e Tb^{3+}	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

' : carga relativa negativa

× : carga relativa neutra

• : carga relativa positiva

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

CIE: Comissão Internacional de l'Eclairage

DFT: Teoria do Funcional da Densidade

DOS: Densidade dos Estados

DRX: Difração de raios X

e⁻: elétron

eV: elétron-Volt, 1 eV = 8065 cm⁻¹

E_g : Energia do *band gap*

EI: Energia de Ionização

EXAFS: Estrutura fina de absorção de raios X estendida

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

h⁺: buraco

IV: Infravermelho

IVCT: Transferência de carga de intervalência

LMCT: Transferência de carga ligante metal

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NC: Número de Coordenação

O_i^{''}: Íon óxido intersticial com duas cargas negativas

R²: Valor de correlação

RI: Raio Iônico

τ: Tempo de vida da luminescência

TL: Termoluminescência

UPS: Espectroscopia fotoeletrônica excitada por ultravioleta

UV: Ultravioleta

V_C[']: Vacância catiônica com uma carga relativa negativa

V_O^{••}: Vacância de óxido com duas cargas relativas positivas

XANES: Estrutura de alta resolução da borda de absorção

XAS: Absorção de raios X

XPS: Espectroscopia fotoeletrônica excitada por raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. Materiais Luminescentes	28
1.1.1. Defeitos em sólidos.. ..	30
1.2. Terras Raras.....	33
1.2.1. Características dos íons terras raras.....	33
1.2.2. Espectroscopia eletrônica de íons terras raras.....	36
1.2.3. Posição dos níveis de energia dos íons terras raras no <i>band gap</i>	40
1.3. Luminescência Persistente.....	43
1.3.1. Histórico.....	43
1.3.2. Mecanismos.....	45
Referências.....	54
2. OBJETIVOS.....	64
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	66
3.1. Métodos de Preparação.....	67
3.1.1. Método Cerâmico.....	67
3.1.2. Método de Combustão.....	67
3.2. Reagentes e solventes.....	69
3.3. Síntese dos materiais.....	69
3.3.1. Preparação dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ – Método cerâmico.....	70
3.3.2. Preparação dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ – Método de combustão.....	71
3.3.3. Preparação dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ – Método cerâmico.....	72
3.4. Medidas Instrumentais.....	73
3.4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)	73
3.4.2. Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	73
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
3.4.4. Termoluminescência (TL)	74
3.4.5. Espectroscopia com radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo.....	76
3.4.6. Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES) e Estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS)	77
3.4.7. Espectroscopia de luminescência.....	79
Referências.....	81
4. CARACTERIZAÇÃO.....	83
4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	84
4.1.1. Espectroscopia no infravermelho dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	84

4.1.2. Espectroscopia no infravermelho dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$	87
4.2. Estrutura Cristalina.	89
4.2.1. Estrutura cristalina da matriz BaAl_2O_4	89
4.2.2. Estrutura cristalina da matriz CdSiO_3	92
4.3. Difração de raios X.	95
4.3.1. Difração de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	95
4.3.2. Difração de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	100
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	104
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	104
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$	106
4.5. Espectroscopia de Absorção de raios X.	108
4.5.1. Espectroscopia de Absorção de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	108
4.5.2. Espectroscopia de Absorção de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	114
Referências.	119
5. LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE.	124
5.1. Termoluminescência (TL)	125
5.1.1. Termoluminescência dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	125
5.1.2. Termoluminescência dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	131
5.1.3. Termoluminescência dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	135
5.2. Estudo de fotoluminescência na região do UV-Vis.	138
5.2.1. Estudo fotoluminescente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	138
5.2.1.1. Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	138
5.2.1.2. Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	143
5.2.1.3. Espectros de luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ..	149
5.2.1.4. Tempos de vida e de luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	150
5.2.2. Estudo fotoluminescente dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	153
5.2.2.1. Espectros de excitação dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	153
5.2.2.2. Espectros de emissão dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	158
5.2.2.3. Espectros de luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	164
5.2.2.4. Tempos de vida e de luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	167
5.3. Estudo de fotoluminescência na região do UV–UV vácuo.	172
5.3.1. Espectroscopia na região do UV–UV vácuo dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ..	172
5.3.2. Espectroscopia na região do UV–UV vácuo dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$	175
5.4. Determinação da posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ no <i>band gap</i> das matrizes.	178

5.4.1. Posição dos níveis de energia dos íons TR^{2+} na matriz BaAl_2O_4	178
5.4.2. Posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ na matriz CdSiO_3	180
5.5. Mecanismos da luminescência persistente.....	184
5.5.1. Mecanismo da luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$	184
5.5.2. Mecanismo da luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$	186
5.5.3. Mecanismo da luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$	188
Referências.....	190
6. CONCLUSÃO.....	195
6.1. Perspectiva.....	198
APENDICE.....	199
ANEXO - Súmula Curricular	204

Capítulo 1

Introdução

---

1. INTRODUÇÃO

As terras raras (TR) compreendem os elementos lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) além dos três elementos Sc , Y e La . Esses 17 elementos pertencem ao grupo 3 da tabela periódica e suas propriedades químicas são muito semelhantes. O termo terra rara deriva, principalmente, de sua distribuição esparsa e da dificuldade de separação dos elementos, considerando que os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre Tm (0,5 ppm) e Lu (0,8) são mais abundantes que elementos como Ag (0,07) e Bi (0,008) [1,2].

Nos elementos terras raras, o estado de oxidação predominante é o estado trivalente (Ln^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+}), entretanto, também podem ser encontrados os estados divalente (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalente (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}). A configuração eletrônica dos íons Ln^{3+} é representada por $[\text{Xe}]4f^n$, que apresenta um aumento gradual no número de elétrons n com o aumento do número atômico, variando de $4f^1$ a $4f^{14}$, do íon Ce^{3+} ao Lu^{3+} .

Atualmente, estes elementos são vastamente aplicados em diversas áreas como em catalisadores automotivos, craqueamento de petróleo; materiais magnéticos; materiais luminescentes em amplificadores para comunicação óptica, tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, OLEDs, em bioensaios, lasers, etc. [3-10].

Uma das maiores vantagens da aplicação de íons terras raras é devida à blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons $4f$ exercidos pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ [11]. Em particular, os espectros dos compostos contendo íons terras raras no estado sólido, ou em solução, retêm o seu caráter atômico. Portanto, os íons terras raras trivalentes podem agir como sondas espectroscópicas por apresentarem linhas de emissão e absorção finas, diferindo dos compostos contendo metais de transição d que apresentam bandas bem alargadas [12-14].

Nas últimas duas décadas, os íons terras raras também vem sendo amplamente aplicados na área de luminescência persistente, devido às suas propriedades espectroscópicas intrínsecas [15-23]. No fenômeno da luminescência persistente o material continua emitindo luz por diversas horas, depois de cessada a excitação (luz, elétrons etc.). Esses materiais podem ser aplicados em sinalização de emergência, tintas luminescentes, detectores de radiação, sensores de temperatura e pressão, marcadores para ensaios biológicos etc. Apesar do grande avanço em aplicações, o mecanismo desse fenômeno ainda não está completamente esclarecido [16,18,24-29]. Embora haja divergências nos mecanismos propostos, é consenso que o armazenamento da energia luminosa ocorra nos defeitos do material. De modo geral, a maioria dos estudos sobre os mecanismos de luminescência persistente são voltados para compostos dopados com o íon európio divalente (Eu^{2+}) e co-dopados com íons terras raras trivalentes (TR^{3+}). Todavia, os mecanismos propostos para os materiais com luminescência persistente onde o centro emissor não é o íon Eu^{2+} (e.g. Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , TR^{3+} etc.) ainda são escassos e, na maioria das vezes, qualitativos [30-33].

Neste trabalho foram preparados materiais com luminescência persistente, à base de matrizes inorgânicas dopadas com íons terras raras (Eu^{2+} e TR^{3+}), pelos métodos cerâmico e de combustão. As propriedades fotoluminescentes dos materiais foram estudadas por meio das técnicas espectroscópicas convencionais e com radiação Síncrotron. Ademais, o uso de radiação Síncrotron complementou os estudos estruturais dos materiais preparados. Por fim, os mecanismos da luminescência persistente dos sistemas $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La-Lu) e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr e Tb) foram desenvolvidos de maneira quantitativa através dos dados experimentais, com o intuito de contribuir para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes mais eficientes.

1.1 Materiais Luminescentes

Um material luminescente é um sólido que converte um tipo de energia em radiação eletromagnética, acima da radiação térmica [3]. Esses materiais podem ser excitados por diversos tipos de energia: eletromagnética (fotoluminescência), feixe de elétrons de alta energia (catodoluminescência), diferença de potencial (eletroluminescência), mecânica (triboluminescência) etc.

Os materiais luminescentes são normalmente constituídos de uma matriz inorgânica dopada com um íon ativador. Os íons ativadores normalmente utilizados são os íons $4f^n$ (ex: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) e d^n (ex: Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} , Bi^{3+} etc.). Um estudo mais aprofundado sobre os íons ativadores $4f^n$ será realizado na [seção 1.2](#).

De uma maneira simplificada, a fotoluminescência desses materiais pode ser descrita como: o íon ativador absorve a energia de irradiação e emite radiação luminosa de menor energia, podendo também decair de maneira não radiativa emitindo calor ([Figura 1.1a](#)). Em alguns casos utiliza-se também um íon sensibilizador que absorve a energia e transfere para o íon ativador que decai radiativamente emitindo luz ([Figura 1.1b](#)) [3].

Figura 1.1. Esquema de emissão de um íon ativador (A) em uma matriz a) sem e b) com um íon sensibilizador (S), modificado de [3].

Apesar das principais propriedades espectroscópicas dos materiais luminescentes serem normalmente dependentes dos íons ativadores e sensibilizadores, outra propriedade óptica importante advém da matriz hospedeira, o *band gap*. A diferença de energia entre o topo da Banda de Valência (BV) e a base da Banda de Condução (BC) de um material determina o *band gap* (Figura 1.2a). A energia do *band gap* (E_g) define se um material é isolante, semicondutor ou condutor ($E_g \sim 0$ eV) (Figura 1.2b) [34]. Os orbitais moleculares da matriz hospedeira compõem as bandas de valência (ânion) e condução (cátion). No caso de materiais isolantes como os óxidos, aluminatos e silicatos a banda de valência encontra-se preenchida, portanto carregada negativamente, por outro lado, a banda de condução encontra-se vazia, possuindo afinidade por elétrons (Figura 1.2).

Figura 1.2. Esquema das bandas de valência, condução e *band gap* de um material e suas propriedades associadas, modificado de [34].

Um dos métodos de determinação do *band gap* de um material é por meio do estudo dos espectros de reflectância difusa, absorção ou excitação [35]. Quando a luz incidente sobre o material possui energia maior do que *band gap*, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução. Considerando-se uma matriz composta por íons não opticamente ativos, e sem a presença de íons ativadores dopantes, pode-se observar a absorção oriunda do

band gap. Quando o material possui um *band gap* relativamente grande, na região do UV–UV Vácuo, torna-se necessário o uso de técnicas que utilizam maiores energias como, por exemplo, a espectroscopia de excitação na região do UV–UV Vácuo [36].

A dopagem dos materiais luminescentes com íons ativadores é de fundamental importância nas propriedades estruturais, ópticas, magnéticas etc. Com a finalidade de se obter uma solução sólida, essa dopagem deve seguir a *regra de Vegard* [37]: i) os raios iônicos dos íons dopantes e substituídos não devem diferir de mais de 15 %, ii) os íons devem possuir a mesma valência e iii) as estruturas devem ser similares. Quando esta regra não é seguida a substituição é limitada e outros fatores devem ser considerados no sistema. No caso de dopantes com raio iônico muito diferente pode ocorrer, por exemplo, uma segregação de fases no material. Além do mais, para a dopagem de um íon com valência diferente é necessário que haja uma *compensação de carga* para manter a neutralidade do sistema. A compensação de carga gera defeitos na matriz inorgânica que podem exercer funções na emissão excitônica [3] ou no armazenamento de energia da luminescência persistente [16,18].

1.1.1 Defeitos em sólidos

É conhecido que existem vários tipos de defeitos em materiais mas, neste trabalho, serão abordados os defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais) e eletrônicos (buracos e elétrons). Vale ressaltar que a notação usada para os defeitos será a *notação de Kröger-Vink* [38]. Considerando uma rede cristalina composta por cátions e ânions, chama-se de *sítio* a posição ocupada por esses íons. Define-se a notação $\mathbf{E}_s^C$ onde:

I) $\mathbf{E}$ corresponde à espécie que pode ser um átomo (ex: Ca, Sr, Ba, O, F, Cl etc.), uma vacância (V), um elétron (e) ou um buraco (h). Por vacância se entende um sítio vazio que era originalmente preenchido com algum átomo. Por buraco entende-se a ausência de um elétron, gerando uma carga positiva.

II) **S** indica o sítio ocupado pela espécie. Na ocupação intersticial utiliza-se o símbolo **i**.

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

Em um cristal, podem existir tanto defeitos intrínsecos como extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são aqueles que já existem nos materiais "puros", sem a presença de elementos externos. São defeitos formados por processos termodinamicamente ativados e podem ser do tipo Frenkel e Schottky. Nos defeitos Frenkel, um átomo da rede passa para uma posição intersticial. Nos defeitos Schottky há a formação de um par de vacâncias catiônica e aniônica. A [Figura 1.3](#) mostra um exemplo de defeitos Frenkel e Schottky numa rede de NaCl, onde existem dois sítios, um de Na^+ e outro de Cl^- . Um possível defeito Frenkel formado nesse cristal ([Figura 1.3.a](#)) é um íon Na^+ intersticial, ($\text{Na}_i^\bullet$ na notação de Kröger-Vink) deixando sua posição original vazia. Como originalmente esse sítio possuía uma carga positiva do íon Na^+ , essa vacância tem carga relativa negativa (V_{Na}'). O par de defeitos Schottky formados nesse cristal ([Figura 1.3.b](#)) contém uma vacância de sódio (V_{Na}') e uma vacância de Cl^- ($V_{\text{Cl}}^\bullet$), que possui uma carga relativa positiva.

Figura 1.3. Ilustração dos defeitos pontuais intrínsecos na rede do NaCl. a) Defeitos Frenkel e b) defeitos Schottky, modificado de [34].

Na dopagem de um material formando uma solução sólida geram-se defeitos pontuais extrínsecos. Quando os íons dopantes possuem a mesma valência dos íons substituídos os únicos defeitos formados são devidos apenas às substituições. Por exemplo, na rede de NaCl, a dopagem desse sistema com LiF gera dois defeitos: o íon Li^+ em um sítio de Na^+ com carga relativa nula ($\text{Li}_{\text{Na}}^\times$) e o íon F^- em um sítio de Cl^- com carga relativa nula ($\text{F}_{\text{Cl}}^\times$).

Por outro lado, quando há diferença nas valências dos íons dopantes e substituídos, é necessário que haja uma compensação de carga afim do sistema manter a neutralidade. As equações 1.1-1.3 mostram as compensações de carga prováveis quando se dopa o óxido de alumínio (Al_2O_3) com óxido de magnésio (MgO). A primeira possibilidade é a entrada de dois íons Mg^{2+} em dois sítios de Al^{3+} com uma carga relativa negativa (Mg_{Al}') e a formação de uma vacância de oxigênio com duas cargas relativas positivas ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) (equação 1.1). A segunda possibilidade é a entrada de três íons Mg^{2+} nos interstícios ($\text{Mg}_i^{\bullet\bullet}$) formando duas vacâncias de Al^{3+} (V_{Al}'''). Por fim, pode haver também a entrada de dois íons Mg^{2+} nos sítios de Al^{3+} e um Mg^{2+} no interstício. Nota-se em todas as reações que devem ser mantidos os balanços de sítios ocupados de massa e de carga.

1.2. Terras Raras

1.2.1. Características dos íons terras raras

Os elementos TR (La–Lu) apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{n+1}6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ e, portanto, seus elétrons de valência encontram-se nas subcamadas 5d e 6s. Nota-se que o estado trivalente é o mais estável, apresentando esses íons TR^{3+} a configuração $[\text{Xe}]4f^N$. Sabe-se, entretanto que alguns íons TR podem apresentar-se estáveis nos estados divalente e tetravalente, principalmente quando sua subcamada 4f encontra-se vazia, preenchida ou semipreenchida. O estudo das energias de ionização desses íons pode explicar a estabilidade dos íons $\text{TR}^{2+/3+/IV}$ (Figura 1.4) [39]. Observa-se que as duas primeiras energias de ionização (EI) apresentam pouca variação na série dos lantanídeos. Por outro lado a terceira e a quarta EIs mostram um perfil não linear na série.

No caso da terceira EI, nota-se que as menores energias do processo $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ são referentes aos elementos La, Gd e Lu, indicando que o estado divalente é mais instável para estes elementos, já que os íons La^{3+} ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$) apresentam camadas vazia, semicheia e completa, respectivamente. Por outro lado, nota-se que os elementos Eu e Yb são os que apresentam a maior terceira EI, comprovando a maior estabilidade dos íons Eu^{2+} ($4f^7$) e Yb^{2+} ($4f^{14}$). Ressalta-se que os íons Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{13}$) também são estáveis em determinados sistemas [40,41], como pode-se perceber pelas suas maiores terceiras EIs.

A quarta EI também indica que os íons La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} são mais estáveis, já que estes elementos possuem a maior EI para o processo $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{IV}$. Já os íons Ce^{IV} ($4f^0$), Pr^{IV} ($4f^1$) e Tb^{IV} ($4f^7$) possuem menores energias para a reação $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{IV}$, sendo consideravelmente estáveis, devido aos íons Ce^{IV} e Tb^{IV} possuírem a subcamada 4f vazia e semipreenchida, respectivamente. Normalmente esses elementos são comercializados na forma tetravalente (CeO_2) ou mista (Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) devido à oxidação que ocorre no aquecimento para a produção de seus óxidos.

Figura 1.4. Quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras [39].

Uma das características importantes das terras raras é que a extensão dos orbitais decresce com o aumento do número atômico devido aos elétrons $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$) serem extensivamente blindados do ambiente químico pelas subcamadas totalmente preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 1.5). Os raios dos íons TR^{3+} decrescem em torno de 20 % do La^{3+} ao Lu^{3+} , sendo este efeito denominado como contração lantanídica (Tabela 1.1). Esta retração ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva evidenciada pela blindagem imperfeita que um elétron $4f$ exerce sobre outro elétron $4f$.

O efeito de blindagem dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ sobre os elétrons $4f^n$ também dificulta a sobreposição eficaz desses elétrons com os orbitais dos ligantes. Isto confere um forte caráter iônico a sistemas contendo íons TR^{3+} formando ligações não direcionais.

Figura 1.5. Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd(I) [42].

Tabela 1.1. Configurações eletrônicas, níveis fundamentais [2] e raios iônicos (RI) dos íons TR^{3+} e dos TR^{2+} e TR^{IV} mais estáveis [43].

Elemento	TR^{2+}		TR^{3+}		TR^{IV}	
	RI / Å (NC = 7)	Nível fundamental	RI / Å (NC = 8)	Nível fundamental	RI / Å (NC = 8)	Nível fundamental
La			1,160	$4f^0 (^1S_0)$		
Ce			1,143	$4f^1 (^2F_{5/2})$	0,97	$4f^0 (^1S_0)$
Pr			1,126	$4f^2 (^3H_4)$	0,96	$4f^1 (^2F_{5/2})$
Nd			1,109	$4f^3 (^4I_{9/2})$		
Pm			1,093	$4f^4 (^5I_4)$		
Sm	1,22	$4f^6 (^7F_0)$	1,079	$4f^5 (^6H_{5/2})$		
Eu	1,20	$4f^7 (^8S_{7/2})$	1,066	$4f^6 (^7F_0)$		
Gd			1,053	$4f^7 (^8S_{7/2})$		
Tb			1,040	$4f^8 (^7F_6)$	0,88	$4f^7 (^8S_{7/2})$
Dy			1,027	$4f^9 (^6H_{15/2})$		
Ho			1,015	$4f^{10} (^5I_8)$		
Er			1,004	$4f^{11} (^4I_{15/2})$		
Tm	1,09	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	0,994	$4f^{12} (^3H_6)$		
Yb	1,08	$4f^{14} (^1S_0)$	0,985	$4f^{13} (^2F_{7/2})$		
Lu			0,977	$4f^{14} (^1S_0)$		

1.2.2. Espectroscopia eletrônica de íons terras raras

A blindagem exercida pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ entre os orbitais $4f^n$ e o campo ligante também têm um efeito direto na estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} . Essa blindagem conduz ao desdobramento dos subníveis $^{2S+1}L_J$ em torno de 10^2 cm^{-1} , muito menor quando comparado àqueles das configurações $3d$ ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$), $4d$ ($\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$) e $5d$ ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$) [7]. Esta propriedade confere um caráter atômico às transições intraconfiguracionais dos íons TR^{3+} . O pequeno desdobramento dos subníveis implica em linhas de absorção e emissão estreitas características de seus níveis de energia, com baixa influência na posição. O pequeno desdobramento dos subníveis da configuração $4f^n$ dos íons TR^{3+} pela influência do campo ligante facilita a interpretação geral dos dados espectrais de absorção e de emissão (Figura 1.6).

As transições $4f-4f$ são proibidas pela regra de Laporte que permite transições por dipolo elétrico entre estados de paridade diferente ($\Delta\ell = \pm 1$). No caso das transições $4f-4f$, $\Delta\ell = 0$ e, portanto, estas transições apresentam baixas intensidades de absorção e emissão para o íon livre. Ademais, o tempo de vida de emissão das transições é consideravelmente elevado (da ordem de ms). Contudo, essa regra pode ser relaxada quando o íon terra rara encontra-se na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Nesse caso, ocorre uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas ($4f^n$ e $4f^{n-1}5d$) pelas componentes ímpares do campo ligante, sendo as transições $4f-4f$ permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [44].

Os íons terras raras também apresentam as transições interconfiguracionais $4f^{n-1}-5d$. Por exemplo, os íons terras raras divalentes (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e os íons TR^{3+} que tem tendência a oxidar, como Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} , apresentam essas transições na região do UV-Vis [3]. Ao contrário das transições $4f-4f$, as transições $4f-5d$ são permitidas pela regra de Laporte

Figura 1.6. Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr [14].

e, portanto, possuem alta intensidade de absorção e emissão, além de tempos de vida muito curtos, variando de ns (Ce^{3+} , permitida por spin, $\Delta S=0$) a μs (Eu^{2+} e Tb^{3+}).

Como os orbitais 5d são mais externos, sofrem maior desdobramento por influência do campo ligante, seus espectros apresentam bandas largas devido ao acoplamento vibrônico e sofrem forte efeito nefelauxético. Sabe-se, também que a diferença de energia entre os níveis fundamentais e os primeiros níveis $4f^{n-1}-5d$ dos íons terras raras dentro de uma determinada matriz segue sempre a mesma tendência, independente da matriz hospedeira (Figura 1.7) [45,46]. Além do mais, o perfil da diferença de energia é semelhante para os diferentes estados de oxidação +2 e +3 (Figura 1.7), onde observa-se que os níveis $4f^{n-1}-5d$ de maior energia são para $n=7$ (Eu^{2+} e Gd^{3+}) e $n=14$ (Yb^{2+} e Lu^{3+}). Por outro lado, os níveis $4f^{n-1}-5d$ de menor energia são encontrados para $n=1$ e 8 (La^{2+} , Ce^{3+} , Gd^{2+} e Tb^{3+}), corroborando com a maior estabilidade das configurações de camada semipreenchida e completa [45].

Assim como as transições $4f^{n-1}-5d$, as transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT: *Ligand to Metal Charge Transfer*) também são permitidas por Laporte, possuindo altas intensidades de absorção. A energia para essas transições encontra-se na região do UV-Vis para os íons terras raras tetravalentes (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}) e para os íons trivalentes que possuem tendência a reduzir, como Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} (Figura 1.7). Por exemplo, os óxidos Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 possuem coloração intensa devido a presença de centros de cor e porque as transições LMCT dos íons Pr^{IV} e Tb^{IV} encontram-se na região do visível [3]. Um estudo mais detalhado acerca da transição de transferência de carga e sua aplicação na localização do estado fundamental dos íons terras raras no *band gap* de uma matriz será apresentado na sessão 1.2.3.

Figura 1.7. Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons a) TR^{2+} [47] e b) TR^{3+} [14].

1.2.3. Posição dos níveis de energia dos íons terras raras no band gap

Apesar de os níveis fundamentais $4f^n$ dos íons $TR^{2+/3+}$ serem normalmente apresentados na literatura como possuindo mesma energia relativa (Figura 1.6), a posição desses níveis $^{2S+1}L_J$ dentro do *band gap* de uma matriz varia do La ao Lu [48]. Como os elétrons 4f são blindados do campo ligante, a variação entre os níveis fundamentais dos íons terras raras é determinada por propriedades internas das terras raras (ex: potenciais de oxidação) que não são afetadas pelo campo ligante. A independência do campo cristalino faz com que a diferença entre os níveis fundamentais dos íons $TR^{2+/3+}$ não varie com a matriz hospedeira. A curva que mostra a variação da energia dos níveis fundamentais dos íons $TR^{2+/3+}$ na série segue um perfil de *zigzag* (Figura 1.8), semelhante àquele observado nas curvas de energias de ionização $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ e $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$ (Figura 1.4).

Por outro lado, os elétrons em orbitais 5d são fortemente afetados pelo campo ligante. Essa interação dos elétrons que populam o orbitais 5d com o campo ligante é muito semelhante na série lantanídica. Portanto, a posição dos primeiros níveis 5d é praticamente constante (Figura 1.8) dentro da série [48].

De modo geral, observa-se que os íons trivalentes possuem menor energia do que os íons divalentes (Figura 1.8). Consequentemente os íons monovalentes situariam-se acima dos divalentes e, portanto, não são estáveis pois seriam autoionizados por estarem dentro da banda de condução. Por outro lado, os íons tetravalentes devem situar-se abaixo dos íons trivalentes.

A localização dos níveis de energia dos lantanídeos relativos à banda de valência é de fundamental importância na performance dos materiais em diversas aplicações. Por exemplo, a luminescência das transições $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ só será eficiente quando não houver a ocorrência de autoionização dos elétrons excitados do nível 5d para a banda de condução [50]. O conhecimento da posição desses níveis de energia é um requisito necessário para desenvolver

os mecanismos de armadilhamento e transporte de cargas em cintiladores, materiais com luminescência persistente, fósforos de armazenamento, memórias ópticas etc [51].

Figura 1.8. Posição dos níveis fundamentais 4f e dos primeiros níveis 5d dos íons $TR^{2+/3+}$ na matriz $Sr_2MgSi_2O_7$ adaptado de [49].

Existem várias formas de se determinar a posição dos níveis fundamentais dos íons $TR^{2+/3+}$ em relação à banda de valência de uma matriz. A diferença de energia entre os níveis fundamentais 4fⁿ e a banda de valência pode ser determinada, por exemplo, através das espectroscopias fotoeletrônicas excitadas por ultravioleta (UPS) e por raios X (XPS) [52,53]. Além do mais, medidas de fotocondutividade permitem determinar a diferença entre a base da banda de condução e os níveis de energia dos íons TR [54]. Também, 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 [55]. Por fim, um método mais simples para se obter a posição dos níveis eletrônicos dos íons $TR^{2+/3+}$ em relação à banda de valência é através do estudo espectral de absorção (ou excitação) das bandas de transferência de carga (LMCT) [51,56].

Neste caso, pode-se considerar que em uma transição de transferência de carga ligante metal $O(2p) \rightarrow TR^{3+}$, um elétron da banda de valência da matriz é transferido para o íon TR^{3+}

formando, então, um íon TR^{2+} (ou um par $\text{TR}^{3+}-e^-$). Desse modo, a energia da transferência de carga do íon TR^{3+} representa a diferença de energia entre a banda de valência e o nível fundamental do íon TR^{2+} correspondente (Figura 1.9).

Figura 1.9. Posição dos níveis de energia fundamentais dos íons TR^{2+} [51] determinados por meio da transição LMCT $[\text{O}(2p) \rightarrow \text{TR}^{3+}]$.

A energia da transição LMCT depende da natureza ligante, como observa-se no $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [57], onde a energia das transições LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (5,2 eV) e $\text{S} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (3,9) depende do átomo ligante. Por outro lado, como a diferença de energia entre o estado fundamental dos íons terras raras é insensível a matriz hospedeira pode-se, determinar a energia de transferência de carga de todos os íons TR^{3+} numa matriz conhecendo-se a energia de um único íon TR^{3+} [51]. A Tabela 1.2 mostra a energia de transferência de carga dos íons TR^{3+} , tomando o íon Eu^{3+} como referência.

Tabela 1.2. Energia da transição de transferência de carga dos íons TR^{3+} relativos* ao íon Eu^{3+} [51].

TR^{3+}	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
LMCT / eV*	5,19	3,87	2,65	2,27	2,24	1,25	0	4,32	3,12	2,28	2,23	2,43	1,67	0,47

* O valor absoluto depende do ligante.

1.3. Luminescência Persistente

A luminescência persistente é um fenômeno no qual um material emite luz por um período de tempo que pode variar de minutos a várias horas após cessada a irradiação. A excitação utilizada pode estar na região do visível, ultravioleta, raios X ou radiação gama. A luminescência persistente é muitas vezes erroneamente confundida com a fosforescência devido ao tempo de duração, entretanto, trata-se de dois fenômenos diferentes. Enquanto que 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, o mesmo não se pode dizer para o fenômeno da luminescência persistente. A longa duração da emissão nos materiais com luminescência persistente se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas (*traps*), sendo liberada com o ganho de energia térmica. Portanto, a luminescência persistente é um tipo de luminescência termoestimulada [15]. Deve-se ressaltar que o termo luminescência persistente (*persistent luminescence*) foi oficialmente aceito para este fenômeno no *International Workshop on Persistent Phosphors* (Phosphoros, Gent, Bélgica, 2011) [58].

1.3.1. Histórico

O primeiro relato bem documentado a respeito do fenômeno da luminescência persistente data de 1603, quando o italiano Vincenzo Cascariolo preparou a pedra de Bolonha a partir da calcinação de um mineral do Monte Padermo perto a Bolonha. Este material foi posteriormente identificado como BaS preparado a partir do BaSO₄ [59]. Cascariolo descreveu que esse material era capaz de emitir luz sem necessidade de aquecimento, caso fosse previamente irradiado por luz solar ou chamas. Apesar de ser um material conhecido a mais de 400 anos, apenas recentemente foi relatado que a luminescência persistente desse material era devido a íons Cu⁺ presentes como impureza no mineral utilizado [60].

Durante os séculos 18 e 19 foram preparados diversos materiais com luminescência persistente como o ZnS que foi utilizado comercialmente durante boa parte do século 20. Para aumentar a intensidade e a duração da luminescência do material, utilizou-se a dopagem com Cu e até com elementos radioativos como o Pm. Diversas matrizes de sulfetos de alcalinos terrosos MS (M^{2+} : Ca, Sr, Ba) dopadas com diferentes íons como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} etc. foram descobertos. Esses materiais ficaram conhecidos como fósforos de Lenard [61,62], porém não foram aplicados comercialmente devido a sua alta sensibilidade a umidade.

Em 1996, foi iniciada a pesquisa sobre uma nova geração de materiais com luminescência persistente a partir do trabalho de Matsuzawa e colaboradores [16] sobre o fósforo $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ que exibia luminescência persistente por diversas horas. A partir dessa publicação 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 dopados com Eu^{2+} e co-dopados com TR^{3+} , $MA_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba) que apresentam diferentes cores de emissão como: azul (Ca), verde (Sr) e verde-azulado (Ba) [18,63,64]. Para aprimorar a eficiência da luminescência persistente, novos materiais foram desenvolvidos como $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},TR^{3+}$ [65] e $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [66] que exibem luminescência persistente por mais de 24 h.

Além dos materiais dopados com o íon Eu^{2+} , outros fósforos também foram desenvolvidos contendo diferentes íons emissores como Ti^{3+} [29,67], Cr^{3+} [23], Mn^{2+} [30,68], Ce^{3+} [69], Eu^{3+} [57,70], Tb^{3+} [31,71,72], Pr^{3+} [32], Sm^{3+} [73,74], Dy^{3+} [75,76]. Ademais, também foram preparados outros sistemas onde a luminescência persistente é oriunda da emissão de defeitos [33,77].

1.3.2. Mecanismos

O entendimento do mecanismo do fenômeno da luminescência persistente sempre foi alvo de curiosidade e estudo. Ainda na era dos fósforos do tipo ZnS, pesquisadores buscavam explicações para a longa emissão dos materiais. Johnson [78] propôs em 1939 um mecanismo onde já se considerava a posição de alguns níveis de energia dentro do *band gap* da matriz hospedeira (Figura 1.10a). Segundo esse mecanismo, após a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco na banda de valência (Figura 1.10b), elétron e buraco migram para próximo das armadilhas (Figura 1.10c). O elétron é armazenado nas armadilhas próximas à banda de condução e o buraco migra para o nível preenchido da impureza (Figura 1.10d). O retorno do elétron para a banda de condução seguido do decaimento para o estado fundamental da impureza gera a luminescência persistente (Figura 1.10e). Apesar da simplicidade do mecanismo proposto, que não considera, por exemplo, os estados excitados do íon emissor, foi possível estabelecer algumas conclusões acerca da luminescência persistente. Em 1945, Fonda [79] observa a influência da temperatura na luminescência persistente, relacionando o fenômeno com o modelo de armadilhas apresentado por Johnson [78].

Figura 1.10. Mecanismo da luminescência persistente do ZnS proposto em 1939, por Johnson [78].

Com o advento dos novos materiais com luminescência persistente surgiram também novos mecanismos para explicar o fenômeno. O primeiro mecanismo que tenta explicar a luminescência persistente dessa nova geração de materiais foi elaborado por Matsuzawa *et al.* [16] para o sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Figura 1.11). Este mecanismo considera que o armazenamento da energia ocorre através do armadilhamento de buracos no íon Dy^{3+} formando um íon Eu^+ e um íon Dy^{4+} . Também foram consideradas a energia do *band gap* e a energia de defeitos determinada por termoluminescência. Porém, uma das deficiências do mecanismo é considerar a presença dos íons európio monovalente (Eu^+) e disprósio tetravalente (Dy^{4+}). Deve-se frisar que o íon Eu^+ é extremamente instável e não se formaria apenas por meio da excitação na região do UV. Além do mais, o íon Eu^+ se autoionizaria devido à sua instabilidade voltando para o estado divalente (Eu^{2+}) [80]. Ademais, a posição dos níveis de energia dos íons Eu^{2+} e Dy^{4+} não correspondem à realidade já que o íon Eu^{2+} se encontra próximo à banda de condução neste material.

Figura 1.11. Mecanismo da luminescência persistente do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ proposto por Matsuzawa *et al.* [16].

Outro mecanismo, proposto por Clabau *et al.* [24] já apresenta avanços por não considerar a existência de íons Eu^+ (Figura 1.12). Esse mecanismo, considera que após a excitação da transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ do íon Eu^{2+} , os elétrons migram diretamente dos níveis $4f^6 5d^1$ para os defeitos (ex: $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$). O retorno desses elétrons por energia térmica, para os níveis excitados $4f^6 5d^1$ do Eu^{2+} gera a luminescência persistente. O mecanismo também considera que ocorre a emissão persistente oriunda da banda LMCT do íon Eu^{3+} , após o armadilhamento de buracos, o que é improvável. Uma das deficiências desse mecanismo é que a posição do nível fundamental do íon Eu^{2+} ($^8\text{S}_{7/2}$) e do estado de transferência de carga (LMCT) é diferente, o que não condiz com a proposição sugerida por Dorenbos [51].

Figura 1.12. Mecanismo da luminescência persistente do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ proposto por Clabau *et al.* [24].

No caso do mecanismo da luminescência persistente proposto por Dorenbos [25] para o sistema $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Figura 1.13) é considerada principalmente a posição dos íons terras raras divalentes no *band gap*. Nesse mecanismo leva-se em conta que após a excitação $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} o elétron é transferido para a banda de condução e então para um co-dopante TR^{3+} , gerando as espécies Eu^{3+} e TR^{2+} . Os íons Eu^{3+} e TR^{2+} atuam como armadilhas, diferente da proposta de Matsuzawa [16], que considerava os íons Eu^{+} e TR^{4+} . A diferença de energia entre a banda de condução e o nível fundamental dos íons terras raras divalentes deve ser da ordem de kT para uma luminescência persistente mais eficiente. O mecanismo explica porque alguns co-dopantes como Dy^{3+} e Nd^{3+} aumentam a eficiência da luminescência persistente enquanto que outros íons como La^{3+} e Gd^{3+} praticamente não influenciam no fenômeno. Deve-se ressaltar que esse mecanismo torna-se limitado por não explicar a luminescência persistente de alguns materiais sem co-dopantes como o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ [81], que não possui íons TR^{2+} para atuarem como armadilhas. Nesse caso, deveriam ser considerados outros defeitos (ex: $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) não abordados por Dorenbos [25].

Figura 1.13. Mecanismo da luminescência persistente do $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ proposto por Dorenbos [25].

Atualmente, o mecanismo mais aceito pela comunidade científica desenvolvido por Aitasalo *et al.* [18] também leva em conta a posição dos níveis de energia dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ (Figura 1.14), semelhante ao de Dorenbo [25]. Porém, neste mecanismo, são consideradas como armadilhas tanto os íons TR^{2+} como os defeitos do tipo $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$. Essas vacâncias são formadas por meio de compensação de carga e devido à rota sintética. Portanto, o fenômeno da luminescência persistente de materiais sem co-dopante pode ser explicada pela atuação dos defeitos do tipo $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ como armadilhas.

Figura 1.14. Mecanismo da luminescência persistente do sistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+};\text{TR}^{3+}$ proposto por Aitasalo *et al.* [18].

Esse mecanismo (Figura 1.14) 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 $\text{Eu}^{2+}-h^+$. 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 $\text{Dy}^{3+}-e^-$. O processo reverso da armadilha para a banda de condução ocorre com ganho de energia térmica controlado por kT . O elétron então se recombina com a espécie Eu^{3+} ou o par $\text{Eu}^{2+}-h^+$ formando novamente a espécie Eu^{2+} que retorna para o estado fundamental por meio de um decaimento radiativo, produzindo a luminescência persistente.

Para facilitar a comparação entre os quatros mecanismos, eles estão ilustrados na [Figura 1.15](#). Observa-se de modo geral que todos os mecanismos consideram que a energia é armazenada em defeitos (armadilhas de elétrons ou buracos), cuja concentração e energia afetam consideravelmente tanto a intensidade quanto o tempo de luminescência persistente [18]. Percebe-se, também que em todos os mecanismos abordam-se a existência de elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência. A presença dessas cargas já foi comprovada através de experimentos de fotocondutividade [18,81,82]. Por fim, para um melhor entendimento do mecanismo a energia do *band gap* e a posição dos níveis de energia dos íons terras raras ($\text{TR}^{2+/3+}$) devem ser determinadas.

Figura 1.15. Mecanismos da luminescência persistente propostos por a) Matsuzawa [16], b) Clabau [24], c) Dorenbos [25] e d) Aitasalo [18].

Liu *et al.* [33] propuseram que após a excitação da banda de valência para a banda de condução são gerados elétrons e buracos que são armadilhados (Figura 1.16). Os elétrons e buracos então migrariam para um estado definido pelo autor como éxciton auto armadilhado (*self-trapping exciton*, STE). A emissão a partir desse estado geraria a luminescência persistente dos defeitos ou a energia poderia ser transferida para os íons TR^{3+} , gerando sua luminescência persistente. Uma das deficiências desse mecanismo é que não existe a distinção do armadilhamento por elétron ou buraco. Ademais, são apresentados os mesmos níveis de energia com posições semelhantes para os diferentes íons TR^{3+} . Esse mecanismo pode ser utilizado, por exemplo, para explicar a luminescência persistente da banda larga atribuída a defeitos apresentada por vários dopantes TR^{3+} (ex: Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}) [77]. Entretanto, o mecanismo ainda não explica a luminescência persistente das emissões intraconfiguracionais $4f^n$ observada nos materiais dopados com Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , sendo necessários refinamentos adicionais.

Vale informar que neste trabalho de Tese foram desenvolvidos os mecanismos da luminescência persistente dos sistemas $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La-Lu) e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr e Tb). Apesar do mecanismo da luminescência persistente do íon Eu^{2+} ser muito estudado, existem poucos relatos sobre o sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$. Estes materiais apresentam uma propriedade muito interessante onde os íons Eu^{2+} são formados na ausência de atmosfera redutora [83,84], ao contrario de outros fósforos onde é necessário o uso de H_2 ou CO para a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} [16]. Além do mais, o sistema $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ foi escolhido por apresentar tanto a luminescência persistente oriunda dos íons TR^{3+} (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) como de defeitos (ex: Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}), tornando-se um sistema interessante para desvendar o mecanismo da luminescência persistente de íons TR^{3+} . O desenvolvimento dos mecanismos para estes sistemas está detalhado no Capítulo 5.

Referências

- [1] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, *Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 366p.
- [2] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences – theory and practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989, 448p.
- [3] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Heidelberg: Springer, 1994, 232p.
- [4] HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H., eds. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. Heidelberg: Springer, 2011, 385p.
- [5] EDELMANN, F.K. Lanthanides and actinides: annual survey of their organometallic chemistry covering the year 2007. *Coordination Chemical Reviews*, v.253, n.21/22, p.2515-2587, 2009.
- [6] CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Lanthanide-containing light-emitting organic–inorganic hybrids: a bet on the future. *Advanced Materials*, v.21, n.5, p.509–534, 2009.
- [7] BRITO, H.F.; MALTA, O.L; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., ed. *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons, 2009. cap.5, p.131-184.
- [8] HÄRMÄ, H.; SOUKKA, T.; LÖVGREN T. Europium nanoparticles and time-resolved fluorescence for ultrasensitive detection of prostate-specific antigen. *Clinical Chemistry*, v.43, n.3, p.561-568, 2001.
- [9] KODAIRA, C.A.; LOURENÇO, A.V.S.; FELINTO, M.C.F.C; SANCHEZ E.M.R.; RIOS, F.J.O.; NUNES, L.A.O.; GIDLUND, M.; MALTA, O.L.; BRITO, H.B.

- Biolabeling with nanoparticles based on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ and luminescence detection in the near-infrared. *Journal of Luminescence*, v.131, n.4, p.727-731, 2011.
- [10] QUIRINO, W.G.; LEGNANI, C.; DOS SANTOS, R.M.B.; TEIXEIRA, K.C.; CREMONA, M.; GUEDES, M.A.; BRITO, H.F. Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes. *Thin Solid Films*, v.517, n.3, p.1096-1100, 2008.
- [11] WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Nova Iorque: Wiley Interscience, 1965, 236p.
- [12] DIEKE, G.H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Nova Iorque: Wiley Interscience, 1968, 401p.
- [13] CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* . Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.
- [14] HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.J. Analysis of the $4f^N$ energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl . *Journal of Luminescence*, v.69, n.5/6, p.311-317, 1996.
- [15] HÖLSÄ, J. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *The Electrochemical Society Interface*, v.18, n.4, p.42-45, 2009.
- [16] MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, M.; MURAYAMA, Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, v.143, n.8, p.2670-2673, 1996.
- [17] KATSUMATA, T.; NABAE, T.; SASAJIMA, K.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, v.81, n.2, p.413-416, 1998.
- [18] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped

- calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.10, p.4589-4598, 2006.
- [19] AIZAWA, H.; KATSUMATA, T.; TAKAHASHI, J.; MATSUNAGA, K.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T.; TOBA, E. Fiber-optic thermometer using afterglow phosphorescence from long duration phosphor. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.5, n.9, p. H17-H19, 2002.
- [20] KOWATARI, M.; KOYAMA, D.; SATOH, Y.; IINUMA, K.; UCHIDA, S. The temperature dependence of luminescence from a long-lasting phosphor exposed to ionizing radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, v.480, n.2/3, p.431-439, 2002.
- [21] XU, C.N.; WATANABE, T.; AKIYAMA, M.; ZHENG, X.G. Direct view of stress distribution in solid by mechanoluminescence. *Applied Physics Letters*, v.74, n.17, p.2414-2416, 1999.
- [22] MALDINEY, T.; LECOINTRE, A.; VIANA, B.; BRESSIÈRE, A.; BESSODEST, M.; GOURIER, D.; RICHARD, C.; SCHERMAN, D. Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for in vivo imaging. *Journal of the American Chemical Society*, v.133, n.30, p.11810-11815, 2011.
- [23] PAN, Z.; LU, Y.Y.; LIU, F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*, v.11, n.1, p.58-63, 2012.
- [24] CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; LE MERCIER, T.; DENIARD, P.; JOBIC, S.; WHANGBO M.H. Formulation of phosphorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration. *Chemistry of Materials*, v.18, n.14, p.3212-3220, 2006.

- [25] DORENBOS, P. Mechanism of persistent luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$; Dy^{3+} . *Physica Status Solidi (b)*, v.242, n.1, p.R7-R9, 2005.
- [26] VAN DEN EECKHOUT, K.; SMET, P.F.; POELMAN, D. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: a review. *Materials*, v.3, n.4, p.2536-2566, 2010.
- [27] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NUNES, L.A.O. Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3\text{:Tb}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry C*, v.116, n.20, p.11232-11240, 2012.
- [28] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.382-390, 2012.
- [29] CARVALHO, J.M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; NUNES, L.A.O.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . *Optical Materials Express*, v.2, n.3, p.331-340, 2012.
- [30] QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.; WANG, P. Luminescence properties of $\text{CdSiO}_3\text{:Mn}^{2+}$, RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Eu}$) phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v.487, n.1/2, p.387-390, 2009.
- [31] KINOSHITA, T.; YAMAZAKI, M.; KAWAZOE, H.; HOSONO, H. Long lasting phosphorescence and photostimulated luminescence in Tb-ion-activated reduced calcium aluminate glasses. *Journal of Applied Physics*, v.86, n.7, p.3729-3733, 1999.
- [32] BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; CAVALLI, E.; BETTINELLI, M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds. *Journal of Luminescence*, v.122/123, sp. iss., p.430-433, 2007.

- [33] LIU, Y.; KUANG, J.; LEI, B.; SHI, C. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors. *Journal of Materials Chemistry*, v.15, n.37, p.4025-4031, 2005.
- [34] CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. *Materials science and engineering: an introduction*. EUA: John Wiley & Sons, 2010, 885p.
- [35] MURPHY, A.B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.14, n.6, p.1326-1337, 2007.
- [36] HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; NOVÁK, P. Synchrotron radiation spectroscopy of rare earth doped persistent luminescence materials. *Radiation Physics and Chemistry*, v.78, n.10 (suppl.), p.S11-S16, 2009.
- [37] VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v.5, n.1, p.17-26, 1921.
- [38] KRÖGER, F.A.; VINK, H.J. In: Semiconductors and Phosphors, Garmisch-Partenkirchen, Germany 1956. *Proceedings of International Colloquium*. Nova Iorque: Interscience Publishers, 1958, p. 17.
- [39] COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006, 263p.
- [40] STEFANI, R.; MAIA, A.D.; TEOTONIO, E.E.S.; MONTEIRO, M.A.F.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F. Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:RE}^{2+}$ (RE=Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods. *Journal of Solid State Chemistry*, v.179, n.4, p.1086-1092, 2006.

- [41] GRIMM, J.; BEURER, E.; GERNER, P.; GÜDEL, H.U. Upconversion between 4f–5d excited states in Tm^{2+} -doped CsCaCl_3 , CsCaBr_3 , and CsCaI_3 . *Chemistry - a European Journal*, v.13, n.4, p.1152-1157, 2007.
- [42] TEOTÔNIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- [43] SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v.32, n.SEP1, p.751-767, 1976.
- [44] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Review*, v.196, n.1, p.165–195, 2000.
- [45] DORENBOS, P. f $\rightarrow$ d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.15, n.3, p.575-594, 2003.
- [46] DORENBOS, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, v.91, n.3/4, p.155-176, 2000.
- [47] DORENBOS, P. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, v.104, n.4, p.239-260, 2003.
- [48] DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *Journal of Luminescence*, v.108, n.1/4, p.301-305, 2004.
- [49] HÖLSÄ, J.; NIITTYKOSKI J.; KIRM M.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; NOVÁK, P.; RAUD, J. Synchrotron radiation study of the $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ persistent luminescence materials. *Electrochemical Society Transactions*, v.6, n.27, p.01-10, 2008.

- [50] BLASSE, G.; SCHIPPER, W.; HAMELINK, J. J. On the quenching of the luminescence of the trivalent cerium ion. *Inorganica Chimica Acta*, v.189, n.1, p.77-800, 1991.
- [51] DORENBOS, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.15, n.49, p.8417-8434, 2003.
- [52] SATO, S. Optical absorption and X-ray photoemission spectra of lanthanum and cerium halides. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.41, n.3, p.913-920, 1976.
- [53] THIEL, C.W.; GRUGUEL, H.; WU, H.; SUN, Y.; LAPEYRE, G.J.; CONE, R.L.; EQUALL, R.W.; MACFARLANE, R.M. Systematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare-earth ions in aluminum garnets. *Physical Review B*, v.61, n.8, p.85107, 2001.
- [54] PEDRINI, C.; ROGEMOND, F.; MCCLURE, D.S. Photoionization thresholds of rare-earth impurity ions. $\text{Eu}^{2+}:\text{CaF}_2$, $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$, and $\text{Sm}^{2+}:\text{CaF}_2$. *Journal of Applied Physics*, v.59, n.4, p.1196-1201, 1986.
- [55] LAWSON, J.K.; PAYNE, A. Excited-state absorption spectra and gain measurements of $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$. *Journal of the Optical Society of America B*, v.8, n.7, p.1404-1410, 1991.
- [56] HAPPEK, U.; BASUN, S.A.; CHOI, J.; KREBS J.K.; RAUKAS, M. Electron transfer processes in rare earth doped insulators. *Journal of Alloys and Compounds*, v.303-304, p.198-206, 2000.
- [57] HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; ZICH, E. Effect of Mg^{2+} and Ti^{IV} doping on the luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. *Optical Materials*, v.31, n.12, p.1791-1793, 2009.
- [58] SMET, P.F.; POELMAN, D.; HEHLEN, M.P. Focus issue introduction: persistent phosphors. *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.452-454, 2012.

- [59] NEWTON HARVEY, E. Phosphorescence. In:_____. *A history of luminescence: from the earliest times until 1900*. Philadelphia, PA: American Philosophical Society, 1957. cap. VIII, p. 305-365
- [60] LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K.O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H.F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *European Journal of Mineralogy*, v.24, n.5, p.885-890, 2012.
- [61] KLATT, V.; LENARD, P. Über die Phosphoreszenzen des Kupfers Wismuths und Mangans in den Erdalkalisulfiden. *Wied. Ann. (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] HÖLSÄ, J.; JUNGNER H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v.323/324, p.326-330, 2001.
- [64] SAKAI, R.; KATSUMATA, T.; KOMURO, S; MORIKAWA, T. Effect of composition on the phosphorescence from $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ crystals. *Journal of Luminescence*, v.85, n.1/3, p.149-154, 1999.
- [65] LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; NAN, C.W. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu,Dy}$ phosphors. *Applied Physics Letters*, v.81, n.6, p.996-998, 2002.
- [66] LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; ZHANG J. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *Journal of Materials Science Letters*, v.20, n.16, p.1505-1506, 2001.
- [67] CONG, Y.; LI, B.; LEI B.; LI, W. Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO_2 . *Journal of Luminescence*, v.126, n.2, p.822-826, 2007.

- [68] AITASALO, T.; HIETIKKO, A.; HRENIAK, D.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; NIITYKOSKI, J.; STREK, W. Luminescence properties of $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v.451, n.1/2, p.229-231, 2008.
- [69] UEDA, J.; AISHIMA, K.; NISHIURA, S.; TANABE, S. Afterglow luminescence in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *Applied Physics Express*, v.4, n.4, p.042602, 2011.
- [70] FU, J.; Orange and red emitting long-lasting phosphors $\text{MO}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.3, n.7, p.350-351, 2000.
- [71] TROJAN-PIEGZA, J.; ZYCH, E.; HÖLSÄ, J.; NIITYKOSKI, J. Spectroscopic properties of persistent luminescence phosphors: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Journal of Physical Chemistry C*, v.113, n.47, p.20493-20498, 2009.
- [72] LIU, C.; CHE, G.; XU, Z.; WANG, Q. Luminescence properties of a Tb^{3+} activated long-afterglow phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, v.474, n.1/2, p.250-253, 2009.
- [73] LEI, B.; LIU, Y.; LIU, J.; YE, Z.; SHI, C. Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm^{3+} -doped CdSiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, v.177, n.4/5, p.1333-1337, 2004.
- [74] LEI, B.; ZHANG, H.; MAI, W.; YUE, S.; LIU, Y.; MAN, S. Luminescent properties of orange-emitting long-lasting phosphorescence phosphor $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$. *Solid State Science*, v.13, n.3, p.525-528, 2011.
- [75] LEI, B.; LIU, Y.; YE, Z.; SHI, C. A novel white light emitting long-lasting phosphor. *Chinese Chemical Letters*, v.15, n.3, p.335-338, 2004.
- [76] LIU, B.; SHI, C.; QI, Z. Potential white-light long-lasting phosphor: Dy^{3+} -doped aluminate. *Applied Physics Letters*, v.86, n.19, p.191111, 2005.
- [77] LEI, B.; LIU, Y.; YE, Z.; SHI, C. Novel indigo light emitting long-lasting phosphors $\text{CdSiO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$). *Chemistry Letters*, v.32, n.10, p.904-905, 2003.

- [78] JOHNSON, R.P. Luminescence of sulphide and silicate phosphors. *Journal of the Optical Society of America*, v.29, n.9, p.387-391, 1939.
- [79] FONDA, G.R. Factors affecting phosphorescence decay of the zinc sulfide phosphors. *Transactions of the Electrochemical Society*, v.87, n.1, p.393-353, 1945.
- [80] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates. *Journal of Luminescence*, v.94/95, sp. iss., p.59-63, 2001
- [81] ABBRUSCATO, V. Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, v.118, n.6, p.930-932, 1971.
- [82] YUAN, H.B.; JIA, W.; BASUN, S.A.; LU, L.; MELTZER, R.S.; YEN, W.M. The long-persistent photoconductivity of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} single crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, v.147, n.8, p.3154-3156, 2000.
- [83] STEFANI, R.; RODRIGUES, L.C.V.; CARVALHO, C.A.A.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; LASTUSAARI, M.; HÖLSÄ, J. Persistent luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} doped barium aluminate ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) materials. *Optical Materials*, v.31, n.12, p.1815-1818, 2009.
- [84] PENG, M.; HONG, G. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. *Journal of Luminescence*, v.127, n.2, p.735-740, 2007.

Capítulo 2

Objetivos

---

2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é preparar materiais com luminescência persistente e estudar as propriedades espectroscópicas para desenvolver os mecanismo da luminescência persistente, avaliando a influência do método de preparação na estrutura do material e suas propriedades ópticas. A seguir são detalhados os objetivos específicos:

- Preparar os materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$, através dos métodos cerâmico (TR: Dy) e de combustão (TR: La-Lu), e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Eu, Gd, Tb), pelo método cerâmico, que apresentem luminescência persistente.
- Caracterizar os materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção de raios X (estrutura de absorção de raios X próximo a borda - XANES e estrutura fina de absorção de raios X estendida - EXAFS), espectroscopia eletrônica de excitação e emissão nas regiões do UV-Vácuo e UV-vis e termoluminescência.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ através dos seus espectros de excitação e emissão e determinar os valores de tempo de vida, de *Band Gap* e das posições dos estados fundamentais dos íons $\text{TR}^{2+/3+}$ no *Band Gap*.
- Desenvolver mecanismos para o fenômeno da luminescência persistente do íon Eu^{2+} dopado na matriz BaAl_2O_4 e dos íons TR^{3+} dopados na matriz CdSiO_3 .

Capítulo 3

Parte Experimental

---

3. Parte Experimental

Neste trabalho foram preparados os materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La-Lu), através dos métodos cerâmico e de combustão, e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Eu, Gd e Tb), pelo método cerâmico. A seguir, serão detalhados os métodos de preparação utilizados neste estudo.

3.1 Métodos de Preparação

3.1.1 Método Cerâmico

A reação de estado sólido é o método mais antigo e usado para preparar sólidos inorgânicos através da interdifusão de partículas sólidas gerando produto pelo mecanismo de difusão-nucleação-crescimento nas interfaces. Consiste na mistura física dos reagentes na forma de pó, trituração e calcinação. Devido à natureza refratária dos óxidos precursores e à difusão no estado sólido ser lenta, a reação geralmente ocorre em temperaturas elevadas (1000–1500 °C) durante longos períodos de tempo, normalmente se interrompendo o aquecimento para homogeneização das amostras.

3.1.2 Método de Combustão

O processo de combustão é rápido e promove a formação de nanopartículas cristalinas no estado recém sintetizado, normalmente não necessitando de calcinações subsequentes para a formação do produto final [1,2]. A reação por combustão vem sendo bastante aplicada para a obtenção de aluminatos, ferritas, cromatos, zirconatos, óxidos e outros materiais, além de ser muito utilizada para a fabricação de supercondutores e catalisadores [1,3]. A reação por combustão, também conhecida como síntese de combustão auto-propagável (*Self-propagating Combustion Synthesis*), foi primeiramente utilizada por Kingsley e Patil [4] para a preparação de produtos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O método envolve uma reação química exotérmica entre um oxidante, tal como nitratos metálicos, nitrato de amônio e perclorato de amônio, e um combustível orgânico apropriado, geralmente uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), carbohidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) ou glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$). Essa reação causa a elevação de temperatura e fornece calor necessário para promover as transformações químicas envolvidas na preparação do material. Em uma reação típica, a solução aquosa contendo nitrato metálico e combustível evapora e inflama rapidamente. Essa reação libera grande quantidade de gases, podendo alcançar temperaturas acima de 1800 °C. O mecanismo da reação de combustão é bastante complexo e parâmetros como tipo de combustível, razão combustível:oxidante, temperatura de ignição e quantidade de água na mistura precursora podem influenciar nas propriedades do sólido obtido [1,5]. Vale ressaltar que o produto da reação de combustão geralmente é mais homogêneo e apresenta áreas superficiais maiores que os sólidos preparados pelo método cerâmico [6-8].

3.2. Reagentes e solventes

A [Tabela 3.1](#) apresenta os reagentes e solventes, utilizados na preparação dos os materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ pelos métodos cerâmico e de combustão. Deve-se frisar que os óxidos de terras raras apresentam pureza em torno de 99,99 %.

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

Substâncias	Procedência
Nitrato de Bário P.A.	Vetec
Óxido de Alumínio P.A.	Vetec
Nitrato de Alumínio nonahidratado P.A.	Synth
Uréia P.A.	Aldrich
Acetato de Cádmio dihidratado P.A.	Vetec
Sílica P.A.	Rhodia
Ácido Nítrico concentrado 70 %	Vetec
Óxidos de terras raras 99,99 %	Rhodia e CSTARM
Carbonato de Cério (III) 99,99 %	Aldrich

3.3 Síntese dos materiais

Inicialmente os nitratos de terras raras, $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ (TR: La–Lu), foram preparados a partir da dissolução dos óxidos ou carbonato precursores (TR_2O_3 , $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Pr_6O_{11} e Tb_4O_7) com ácido nítrico concentrado. Vale ressaltar que os óxidos de térbio e praseodímio, Tb_4O_7 e Pr_6O_{11} , devem ser tratados com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a redução das espécies Tb^{IV} e Pr^{IV} para a forma Tb^{3+} e Pr^{3+} ([Equação 3.1](#)).

3.3.1. Preparação dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ – Método cerâmico

Os materiais aluminato de bário dopados com o íon európio divalente e co-dopados com o íon disprósio trivalente ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) foram obtidos por meio da calcinação dos precursores no estado sólido: óxido de alumínio, Al_2O_3 , nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, e nitrato de terras raras $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (TR: Eu, Dy). Utilizou-se quantidades estequiométricas dos precursores óxido de alumínio e nitrato de bário e concentrações de Eu/Dy (em % molar em relação ao Ba) nas proporções 0,1/0,1; 0,25/0,5; 0,5/0,5; 1,0/2,0 e 1,0/3,0. Os reagentes no estado sólido foram previamente pulverizados, acondicionados em cadinhos de alumina e colocados em forno tipo mufla para aquecimento a temperatura de 700 °C, por 2 h, em atmosfera estática de ar. Após esta etapa de calcinação, os materiais foram novamente homogeneizados e então foram calcinados a 1500 °C, por 5 h, em atmosfera de ar. A preparação do material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pelo método cerâmico está esquematizada na [Figura 3.1](#). Por fim, com a finalidade de se verificar a formação do produto em diferentes temperaturas, os materiais também foram calcinados a 250, 700 e 1150 °C.

Figura 3.1. Fluxograma da obtenção do material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ – Método cerâmico.

3.3.2. Preparação dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ – Método de combustão

Na preparação pelo método de Combustão (Fig. 3.2) dos materiais de aluminato de bário dopados com o íon európio divalente e co-dopados com íons terras raras trivalentes ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$, TR: Y, La–Lu) utilizou-se uma solução aquosa contendo a mistura de nitratos de alumínio, de bário e de terras raras. Utilizou-se a proporção estequiométrica dos reagentes com as concentrações de 1 % de Eu^{2+} e 2 % de TR^{3+} (em % molar em relação ao Ba). Após a evaporação quase completa da solução, adicionou-se a uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) como combustível em proporção estequiométrica [5], mantendo-a sob agitação até total homogeneização. Posteriormente, a solução homogênea resultante foi introduzida numa mufla pré-aquecida a 400, 500 ou 600 °C. Após alguns minutos, a reação entrou em ignição com o surgimento de chama e liberação de grande quantidade de gases. O produto final foi resfriado a temperatura ambiente apresentando aspecto poroso. Em seguida o sólido foi levemente triturado e armazenado em dessecador a vácuo. Ressalta-se que todo o processo foi realizado em capela com exaustão.

Figura 3.2. Fluxograma da obtenção do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ – Método de combustão.

3.3.3. Preparação dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ – Método cerâmico

Os materiais silicato de cádmio dopado com íons terras raras trivalentes $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Eu, Gd e Tb) foram obtidos a partir da calcinação dos precursores no estado sólido: óxido de silício, SiO_2 , acetato de cádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e nitratos de terras raras $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Neste caso, foram utilizadas quantidades estequiométricas dos precursores óxido de silício e acetato de cádmio e concentrações de TR^{3+} (em % molar em relação ao Cd) 0,1 1,0 e 10,0. Os precursores sólidos foram previamente pulverizados, acondicionados em barquinhas de aluminossilicato e colocados em forno tipo mufla para aquecimento a temperatura de 950 °C, por 5 h, em atmosfera estática de ar. Após esta primeira calcinação, os sólidos foram novamente homogeneizados e, calcinados a 950 °C, por 2 h, em atmosfera de ar. A preparação de $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ pelo método cerâmico apresenta-se ilustrada na [Figura 3.3](#).

Figura 3.3. Fluxograma da obtenção dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ – Método cerâmico.

3.4 Medidas Instrumentais

3.4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais com luminescência persistente foram registrados no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , em pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bomen MB100 do Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP).

3.4.2. Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)

Os difratogramas de raios X (método do pó) dos materiais foram registrados através dos difratômetros de raios X MINIFLEX-RIGAKU, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA-IPEN), e *Huber 670 image plate Guinier-camera*, pertencente ao Departamento de Química da Universidade de Turku, Finlândia. Ambos utilizam radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

O tamanho médio de cristalito dos materiais foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 3.2) [9] onde D (m) é o tamanho médio de cristalito, λ (m) é o comprimento de onda do raio X, β (rad) é a largura a meia altura (FWHM: *full width at half maximum*) da reflexão e θ é metade do ângulo 2θ registrado. Para o BaAl_2O_4 , o ângulo 2θ utilizado foi $28,3^\circ$ (hkl: 202).

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

O alargamento das reflexões atribuídas ao difratômetro foi subtraído da largura a meia altura da amostra β_s usando a largura a meia altura da reflexão em $28,4^\circ$ (hkl: 111) do silício monocristalino como referência β_r (Equação 3.3).

$$\beta^2 = \beta_s^2 - \beta_r^2 \quad (3.3)$$

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

3.4.4. Termoluminescência (TL)

A termoluminescência ou luminescência termoestimulada é um fenômeno de emissão de luz que ocorre através do aquecimento de uma amostra após cessada a absorção de energia luminosa. Esse fenômeno é diferente daquele onde ocorre emissão de luz espontânea originada por meio do aquecimento do material até a incandescência. A termoluminescência evidencia a presença de energia luminosa armazenada em um material por meio de elétrons ou buracos armadilhados nos defeitos do sistema (ex: vacâncias) [10]. De forma geral, a termoluminescência pode ser resumida em três processos: 1) absorção de luz, 2) armadilhamento do elétron ou buraco (armazenamento de energia) e 3) emissão de luz após a absorção de energia térmica (Figura 3.4).

Figura 3.4. Esquema do fenômeno da termoluminescência: 1) absorção de luz, 2) armadilhamento do elétron e 3) emissão de luz após a absorção de energia térmica.

O modelo de termoluminescência da [Figura 3.4](#) pode ser considerado como de cinética de primeira ordem, onde após o retorno do elétron para a Banda de Condução o único fenômeno que pode ocorrer é a emissão de luz. A cinética pode também ser de segunda ordem, onde o elétron que retorna para a banda de condução pode decair emitindo luz ou ser novamente armadilhado [\[10,11\]](#). A [Equação 3.4](#) mostra a probabilidade da saída do elétron para gerar luminescência para cinética de primeira ordem, onde ρ é a probabilidade do elétron ser liberado da armadilha, τ é o tempo médio que o elétron permanece na armadilha, s é o fator de frequência (em s^{-1}) que fornece informações acerca da facilidade do elétron sair da armadilha, E é a energia da armadilha em relação à banda de condução, T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann [\[10\]](#).

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

A equação de segunda ordem é semelhante, apenas substitui ρ por ρ' que é a probabilidade para a cinética de segunda ordem e s por s' , que é definido como s/N (N : concentração de armadilhas disponíveis com mesma energia).

Nota-se, que o fenômeno de termoluminescência é controlado pelo termo de distribuição de Boltzmann. Portanto, se a armadilha possui energia $E \gg kT$, o elétron permanecerá armazenado nessa armadilha por um longo período de tempo. Neste trabalho, as bandas das curvas de emissão termoluminescente foram consideradas como de primeira ou segunda ordem de acordo com a sua forma [\[10\]](#).

As curvas de termoluminescência dos materiais foram registradas com o sistema *upgraded* Risø TL/OSL-DA-12, pertencente ao Laboratório de datação da Universidade de Helsinki da Finlândia. Ademais, foi utilizado também o equipamento *Daybreak TL Reader*, modelo 1100, equipado com uma fotomultiplicadora *bialkali* EMI 9235QA, contendo filtros *Corning 7-59* e *Schott BG-39* (em frente à fotomultiplicadora) pertencente ao Laboratório de

cristais iônicos, filmes finos e datação do Instituto de Física da USP. Todas as medidas foram registradas com taxa de aquecimento linear de 5 °C/s na faixa de temperatura de 25 a 400 °C. A termoluminescência global foi monitorada do UV até 650 nm. Antes das medidas de TL os materiais foram expostos à radiação UV das lâmpadas Philips TL 20W/05 (Máximo de emissão em 360 nm), EW-098 17-20 4 W (máximo de emissão em 254 e 365 nm) e Cole Parmer 6 W (máximo de emissão em 254 e 365 nm). Os tempos de exposição à radiação UV variaram de 15 s a 30 min e as medidas foram realizadas após tempos que variaram de 3 a 120 min. A análise das curvas de TL foi realizada através da deconvolução das curvas utilizando o programa TLanal v.1.0.3 [12,13]. Os bandas ajustadas foram consideradas de primeira ou segunda ordem de acordo com a sua forma.

3.4.5. Espectroscopia com radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo

Os espectros de excitação utilizando radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo foram registrados de 3,7 a 40 eV (~330 a 30 nm) na linha de luz SUPERLUMI do laboratório *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor* (HASYLAB) no Síncrotron *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY), em Hamburgo, Alemanha [14]. Os espectros de excitação e emissão foram registrados em temperaturas de 10 a 298 K com o auxílio de um criostato contendo hélio líquido. Os comprimentos de onda da radiação Síncrotron incidente e da radiação emitida pelos materiais foram selecionados pelos monocromadores *2 m normal incidence monochromator* (McPherson type) e ARC SpectraPro-308i equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R6358P, respectivamente. Os espectros de emissão também foram registrados com um detector CCD. O equipamento possui três fendas fixas de excitação com larguras de 0,03; 0,1 e 0,5 mm com resolução variando de 0,02 a 0,3 nm. Ressalta-se que os espectros de excitação foram corrigidos baseados no espectro de excitação do Salicilato de Sódio.

3.4.6. Espectroscopia de absorção de raios X: Estrutura de alta resolução da borda de absorção (XANES) e Estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS)

A espectroscopia de absorção de raios X ou Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X - XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) se baseia no efeito fotoelétrico por raios X, onde um elemento após absorver um fóton de energia na região dos raios X libera um elétron de um orbital interno (ex: orbital 1s) (Figura 3.5). Um espectro típico XAFS apresenta uma borda de absorção e oscilações que podem ocorrer na região de energia até 2 keV acima da borda.

Figura 3.5. Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X.

A região da borda é chamada de Estrutura de alta resolução da borda de absorção - XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Nessa região espectral, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, sendo mais sensível a detalhes da estrutura eletrônica do átomo e fornece informações importantes sobre o estado de oxidação do elemento [15]. A técnica de XANES é, portanto, uma sonda espectroscópica importante para o estudo de elementos com diferentes estados de oxidação.

A região do espectro que contém as oscilações é chamada de Estrutura fina de absorção de raios X estendida - EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Nessa região, o elétron sai do átomo absorvedor com alta energia cinética. Esse elétron pode então

ser tratado como uma onda que pode atingir um átomo vizinho e depois ser espalhada para todas as direções [15]. Quando a onda retroespalhada retorna ao átomo absorvedor com uma diferença de fase gera uma interferência que pode ser construtiva ou destrutiva (Figura 3.6), produzindo as oscilações observadas no espectro. Essas oscilações carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como por exemplo, a distância entre esse átomo e seus vizinhos mais próximos. A interpretação do sinal depende de uma série de tratamentos matemáticos envolvendo o vetor de onda do fotoelétron e transformadas de Fourier [15].

Figura 3.6. Esquema da interferência de ondas no átomo central: a) construtiva e b) destrutiva

Os espectros XAFS dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ foram estudados em temperatura ambiente na linha de luz I811 no MAX-lab em Lund, Suécia [16]. Os espectros foram registrados na região das bordas L_{II} ou L_{III} dos íons TR utilizando um monocromador de cristal duplo de Si(111) no modo de fluorescência com um detector de estado sólido de energia dispersiva (*Vortex, Si NanoTechnology USA*).

Os espectros XAFS dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Gd e Tb) com diferentes concentrações de dopantes foram estudados através de medidas de XANES e EXAFS em temperatura ambiente e a 10 K na linha de luz A1 do HASYLAB-DESY em Hamburgo,

Alemanha [17]. Os espectros de absorção foram registrados na região da borda L_{III} dos íons TR^{3+} utilizando um monocromador de cristal duplo de Si(111) no modo de fluorescência com um detector de estado sólido de energia dispersiva (SDD-MI 7).

Os espectros XAFS dos materiais $CdSiO_3:TR^{3+}$ (TR: Pr, Eu e Tb) foram registrados em temperatura ambiente na linha de luz XAFS 2 no *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* (LNLS) em Campinas-SP, Brasil [18]. Os espectros foram obtidos na região da borda L_{III} dos íons TR^{3+} , utilizando um monocromador de cristal duplo de Si(111) no modo de fluorescência com um detector de estado sólido de germânio com 15 canais (Ge-15).

O intervalo espectral estudado nas medidas variou de -100 a 100 eV (XANES) ou 600 (EXAFS) com respeito à borda de absorção (E_0). Passos de 0,3 eV e $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ foram utilizados nas medidas de XANES e EXAFS, respectivamente. O tempo total das medidas foi de 20 min (XANES) ou 1 h (EXAFS) sendo que 1 min foi utilizado antes da borda.

Nos cálculos de EXAFS foi usado o programa EXAFSPAK [19]. Para as transformadas de Fourier, foram utilizadas variações do vetor de onda do fotoelétron ($k = [0,2625(E-E_0)]^{1/2}$, onde E_0 é a energia da borda) iniciando em $3 \text{ \AA}$ a fim de se evitar o aumento da contribuição dos espalhamentos múltiplos em energias mais baixas. O valor final utilizado foi de $11 \text{ \AA}$ para os elementos Eu, Tb e Dy; $9 \text{ \AA}$ para o Ce e $10 \text{ \AA}$ para o Dy. Todos os cálculos de EXAFS foram realizados pelo Dr. Mika Lastusaari da Universidade de Turku, Finlândia.

3.4.7. Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) foram registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$) e do nitrogênio líquido ($\sim 77 \text{ K}$) no intervalo espectral de 240 a 750 nm utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de $22,5^\circ$ (*front face*).

As curvas de decaimento de luminescência persistente foram registradas no intervalo de 0,5 a 1800 s, a temperatura ambiente. Para tal, excitou-se a amostra utilizando a lâmpada de Xenônio de 450 W durante um certo período de tempo. Após o tempo determinado, fechou-se manualmente a passagem de luz e começou-se a medir a intensidade da luminescência em relação ao tempo.

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas a temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Neste caso, utilizou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro, e uma lâmpada pulsada de xenônio de 50 W como fonte.

Vale destacar que todas as medidas foram registradas com as fendas (entre 0,2 e 6,0 mm) nos monocromadores de excitação e emissão, bem como filtros na região do ultravioleta (370 e 399 nm). Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F com exceção da abertura e fechamento da passagem de luz, que é manual (equipamentos do Laboratório dos elementos do bloco-f, IQ-USP).

Os espectros de excitação dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ foram registrados em temperatura ambiente (298 K) utilizando-se um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, com uma lâmpada de Xe (15 W) como fonte de excitação, pertencente ao Departamento de química da Universidade de Turku da Finlândia.

Para o espectro de emissão do $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ sob excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ foi utilizado um Laser de Argônio em 488 nm (Coherent Inova 400). A curva de decaimento da luminescência do íon Eu^{2+} foi registrada, utilizando-se o terceiro harmonico de um laser YAG:Nd (Continuum) com pulso de 5 ns. Todos experimentos com Laser foram realizados no Laboratório de Lasers e Aplicações do Instituto de Física de São Carlos.

Os diagramas de cromaticidade CIE foram determinados a partir dos espectros de emissão com o auxílio do software SpectraLux 2.0 [20].

Referências

- [1] MCKITTRICK, J.; SHES, L.E.; BACALSKI, C.F.; BOSZE, E.J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays*, v.19, n.4, p.169-172, 1999.
- [2] CHANDRAMOULI, V.; ANTHONYSAMY, S.; RAO, P.R.V. Combustion synthesis of thoria – a feasibility study. *J. Nuclear Mat.* v.265, n.3, p.255-261, 1999.
- [3] SARIKAYA, Y.; ADA, K.; ALEMDAROGLU, T.; BOZDOGAN, I. The effect of Al^{3+} concentration on the properties of alumina powders obtained by reaction between aluminium sulphate and urea in boiling aqueous solution. *J.Eur. Ceram. Soc.* v.22, n12, p.1905-1910, 2002.
- [4] KINGSLEY, J.J.; PATIL, K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Mater. Lett.* v.6, n.11-12, p.427-432, 1988.
- [5] EKAMBARAM, S.; PATIL, K.C.; MAAZA, M. Synthesis of lamp phosphors: facile combustion approach. *J. Alloys Compd.* v.393, n.1-2, p.81-92, 2005.
- [6] PENG, T.; HUAJUN, L.; YANG, H.; YAN C. Synthesis of $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ phosphor nanometer powders by sol–gel processes and its optical properties. *Mater. Chem. Phys.* v.85, n.1, p.68-72, 2004.
- [7] SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.G.A. Combustion synthesis of aluminium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.18, n.7, p.771-781, 1998.
- [8] FUMO, D.A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A.M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Mater. Res. Bull.* v.31, n.10, p.1243-1255, 1996.
- [9] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray powder diffraction procedures* 2.ed. New York: Wiley, 1959. p.491.
- [10] MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*, Nova Iorque: Cambridge, 1985, 376p.
- [11] SUNTA, C.M.; AYTA, W.E.F; CHUBACI J.F.D; WATANABE S. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence - II. Non-first order kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.38, n.1, p.95-102, 2005.
- [12] CHUNG, K.S.; CHOE, H.S.; LEE, J.I.; KIM, J.L.; CHANG, S.Y. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* v.115, n.1-4, p.345-349, 2005.

- [13]CHUNG, K.S. *TL Glow Curve Analyzer v.1.0.3*. Coréia do Sul: Korea Atomic Energy Research Institute e Gyeongsang National University, 2008.
- [14]HASYLAB. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor. *Beamline: I (SUPERLUMI)*. Disponível em: http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/i_superlumi . Acesso em: 29/02/2012.
- [15]BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 2010, p.260.
- [16]MAXLAB. National Electron Accelerator Laboratory for Synchrotron Radiation Research, Nuclear Physics and Accelerator Physics. *Materials Science Beamline - I811*. Disponível em: www.maxlab.lu.se/beamlines/bli811 . Acesso em: 29/02/2012.
- [17]HASYLAB. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor. *Beamline: A1*. Disponível em: http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/e5724/index_eng.html . Acesso em: 29/02/2012.
- [18]LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. *XAFS 2*. Disponível em: www.lnls.br/xafs/beamlines/xafs2/ . Acesso em: 29/02/2012.
- [19]GEORGE, G.N.; PICKERING, I.J. *EXAFSPAK, A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra*, Stanford: SSRL, Stanford University, 1993.
- [20]SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

Capítulo 4

Caracterização

---

4. Caracterização

Com o intuito de obter informações sobre a estrutura, morfologia, estados de oxidação e distâncias de ligação, os sistemas $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Y, La-Lu) foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS).

4.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais metal-oxigênio (M-O) e para comprovar a ausência de bandas atribuídas aos precursores. Os espectros IV dos materiais foram registrados em pastilhas de KBr na região espectral de 400 à 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente (298 K).

4.1.1. Espectroscopia no infravermelho dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

A [Figura 4.1](#) apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico em diferentes temperaturas (250, 700 e $1500\text{ }^\circ\text{C}$). Observa-se no espectro do material calcinado a $250\text{ }^\circ\text{C}$, bandas de absorção intensas em 1365 e 1430 cm^{-1} atribuídas ao grupo NO_3^- , indicando que a decomposição do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ não foi completa nessa temperatura. Também, observa-se bandas de absorção em 1630 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento Al-O e entre $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ atribuída à unidade AlO_4 [1]. Essas bandas possuem características espectrais do precursor alumina (Al_2O_3). No material tratado termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$, ainda são observados traços da banda de absorção relativa ao grupo nitrato. Por outro lado, já se observa a presença de uma

banda de absorção abaixo de 500 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento $\nu(\text{Ba-O})$, indicando a presença da fase BaAl_2O_4 . No espectro de absorção do material calcinado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ nota-se a ausência da banda de absorção relativa ao grupo nitrato e a presença de uma banda em 1440 cm^{-1} atribuída à absorção de CO_2 pela amostra formando carbonato básico [2]. Ademais, as bandas atribuídas às vibrações Al-O apresentam-se mais finas, indicando a formação do material cristalino BaAl_2O_4 . É interessante também reportar a presença de uma banda larga na região de 3000 a 3750 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água [2] absorvidas pela matriz [3] e pastilhas de KBr.

Figura 4.1. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico nas temperaturas 250, 700 e $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 4.2 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) e de combustão com ignição a $400\text{ }^\circ\text{C}$. É possível observar perfis espectrais de absorção semelhantes, com a

presença das bandas abaixo de 500 cm^{-1} atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{Ba-O})$, entre 500 e 900 cm^{-1} atribuídas aos grupos AlO_4 e em 1630 cm^{-1} atribuídas ao Al-O . Porém, nota-se um alargamento das bandas para o material preparado pelo método de combustão, devido à sua menor cristalinidade. Ademais, não se observa no espectro do composto preparado pelo método de combustão bandas de absorção atribuídas ao grupo NO_3^- em 1365 e 1430 cm^{-1} ou a ureia. Este resultado indica que a reação entre os nitratos de alumínio, bário e terras raras com ureia foi completa, não sendo necessário efetuar uma segunda etapa de queima. Deve-se ressaltar que não se pode observar a banda relativa as vibrações dos grupos carbonato em 1440 cm^{-1} no material preparado pelo método de combustão.

Figura 4.2. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) e de combustão ($400\text{ }^\circ\text{C}$).

Observa-se também a presença da banda larga na região de 3000 a 3750 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água no espectro do material preparado pelo método de combustão. Contudo, nota-se que esta apresenta muito menor intensidade do que a observada para o método cerâmico. Sugere-se que a banda relativa às moléculas de água é dependente da absorção de água pelos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [3].

4.1.2. Espectroscopia no infravermelho dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$

A Figura 4.3 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ com diferentes concentrações de Tb^{3+} (0; 0,1; 1 e 10 %) obtidos a 950 °C, registrados na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros exibem bandas de absorção que podem ser atribuídas às seguintes vibrações: estiramentos Cd-O (500 cm^{-1}), deformações angulares simétrica no plano e assimétrica fora do plano Si-O-Si (400-485 cm^{-1}), estiramentos e deformações angulares O-Si-O (485-715 cm^{-1}), estiramentos Si-O-Cd (715-915 cm^{-1}) e estiramentos Si-O-Si (900-1200 cm^{-1}) [4,5]. Na região acima de 1500 cm^{-1} não foi observada nenhuma banda além da absorção de água da pastilha de KBr, em 3500 cm^{-1} .

Para o material dopado com 10 % de Tb^{3+} , observa-se um aumento da intensidade das bandas na região entre 400 e 560 cm^{-1} , causada por um alargamento da banda oriunda do estiramento Cd-O . Esse alargamento deve-se, à presença de vibrações de estiramento Tb-O , que tornam-se mais intensas com o aumento da concentração de íons Tb^{3+} . Observa-se, também, que a banda atribuída ao estiramento Si-O-Cd desloca-se para regiões de menor energia, devido à substituição dos íons Cd^{2+} por Tb^{3+} . Vale ressaltar que não foram registradas vibrações oriundas de resíduos orgânicos (acetato), indicando que a decomposição dos precursores foi completa.

A banda larga entre 3000 e 3750 cm^{-1} , atribuída às moléculas de água nos espectros dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ possui muito baixa intensidade, indicando que é devido a absorção de água apenas pelas pastilhas de KBr.

Figura 4.3. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ preparados pelo métodos cerâmico.

4.2. Estrutura Cristalina

4.2.1. Estrutura cristalina da matriz $BaAl_2O_4$

A matriz $BaAl_2O_4$ possui estrutura cristalina do tipo hexagonal, derivada da tridimita com grupo espacial $P6_3$ (nº 173, Z: 8, a: 10,470; c: 8,819 Å) [6]. A estrutura consiste de íons Ba^{2+} situados em canais formados por 6 tetraedros de AlO_4 interconectados da forma ABABAB [6-8], como ilustrada na Figura 4.4. Essa estrutura possui seis sítios de O, quatro de Al e dois de Ba, sendo que os sítios de Ba^{2+} , Ba1 e Ba2, possuem Número de Coordenação (NC) 9 com simetrias C_3 e C_1 , respectivamente. Os íons Eu^{2+} dopantes com NC 9 e 1,30 Å são 12% menores que os íons Ba^{2+} (NC: 9; 1,47 Å) [9], obedecendo à *regra de Vegard* [10]. Deve-se considerar que pela grande diferença entre os valores dos raios iônicos, os íons Eu^{2+} não podem substituir os íons Al^{3+} (NC: 4; 0,39 Å).

Figura 4.4. A estrutura hexagonal (grupo espacial $P6_3$) do $BaAl_2O_4$ consistindo em íons Ba^{2+} situados em canais de tetraedros de AlO_4 , reproduzido de [8].

Em princípio, o íon Eu^{2+} poderia substituir qualquer um dos dois sítios de Ba^{2+} na matriz (Figura 4.4), porém nota-se que a distância média Ba-O para o sítio Ba1 (2,894 Å) é menor do que para o sítio Ba2 (2,971 Å). Estudos estruturais utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) [8] mostraram que a dopagem com íon Eu^{2+} causou menor distorção no sítio Ba1 do que no sítio Ba2 (Figura 4.5). Esses cálculos mostraram que a energia total do sistema é 39 eV menor para o Eu^{2+} no sítio Ba1 do que no Ba2 e, portanto, a dopagem com o íon európio divalente deve ocorrer preferencialmente no sítio Ba1.

Figura 4.5. Ambiente químico do íon Eu^{2+} nos sítios Ba1 (esquerda) e Ba2 (direita) da estrutura otimizada do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ reproduzido de [8]. As posições de oxigênio não otimizadas são marcadas nas esferas tracejadas.

Quando se utiliza os íons co-dopantes terras raras trivalentes (La^{3+} a Lu^{3+}) com NC 9 e raios iônicos variando de 1,22 a 1,03 Å na matriz BaAl_2O_4 , deve-se considerar que eles são 18 a 30 % menores do que o íon Ba^{2+} , não obedecendo o limite estabelecido pela *regra de Vegard* (15 %) [10]. Portanto, a dopagem com os íons TR^{3+} deve ser feita em pequenas concentrações a fim de se evitar maiores distorções, que podem levar à segregação de fases.

A dopagem com íons terras raras trivalentes na matriz BaAl_2O_4 , mesmo em pequenas concentrações, gera defeitos devido à diferença dos estados de oxidação dos íons Ba^{2+} e TR^{3+} , devendo ocorrer uma *compensação de carga* para manter a neutralidade do sistema. A

compensação de cargas nesse sistema pode gerar tanto íons óxido intersticiais (O_i'') como vacâncias de bário (V_{Ba}'') como mostrado nas [Equações 4.1 e 4.2](#).

O efeito da compensação de carga que ocorre na dopagem do íon európio trivalente no sítio de Ba^{2+} pode causar a redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, como representado nas [Equações 4.3-4.5](#) [11]. A dopagem com íons Eu^{3+} na matriz $BaAl_2O_4$ gera íons óxidos intersticiais (O_i'') ([Equação 4.3](#)). Os íons O_i'' podem ser acomodados nos espaços vazios criados pela dopagem com íons Eu^{3+} que são 24 % menores que os íons Ba^{2+} . Estes íons O_i'' , a exemplo do que acontece em supercondutores de alta temperatura [12,13], podem ser oxidados liberando oxigênio gasoso, $O_2(g)$ ([Equação 4.4](#)). Os elétrons liberados na oxidação dos íons óxidos intersticiais podem reduzir o Eu^{3+} para Eu^{2+} ([Equação 4.5](#)). Esse mecanismo de redução proposto é diferente daquele reportado por Peng *et al.* [14] que considera que a redução ocorre devido à oxidação de vacâncias de bário, o que não condiz com a realidade, uma vez que as vacâncias não possuem carga efetiva, apenas carga relativa.

4.2.2. Estrutura cristalina da matriz CdSiO_3

A matriz CdSiO_3 cristaliza na forma monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (Z: 4) que é isotípico com o mineral de cálcio parawollastonita, $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]\cdot 2\text{M}$ [15]. Essa estrutura contém octaedros CdO_6 distorcidos ligados a tetraedros de SiO_4 . Os tetraedros de SiO_4 estão organizados em cadeias simples não ramificadas com três tetraedros de SiO_4 como unidade de repetição. Os três íons Cd^{2+} (com simetria C_1) que formam os octaedros distorcidos CdO_6 estão arranjados em placas paralelas a $[010]$, como observado na visão gerada pelo software DIAMOND [16] (Figura 4.6). Essas três placas constituem faixas que são separadas uma das outras pela cadeia não ramificada de silicatos. Essa estrutura geral contendo todos os elementos em triplicata leva ao uso da fórmula $\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, de acordo com a nomenclatura dos silicatos condensados [17]. Contudo, por motivos de simplicidade, será utilizada nesta tese a fórmula CdSiO_3 .

Figura 4.6. A estrutura cristalina do CdSiO_3 (ou $\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) gerada pelo software DIAMOND [16].

A estrutura ilustrada na Figura 4.6 é utilizada para explicar a dopagem dos íons TR^{3+} na matriz CdSiO_3 . Primeiramente, o raio iônico do íon Cd^{2+} com NC seis é $0,95 \text{ \AA}$ [9], muito

similar ao dos íons TR^{3+} como o Tb^{3+} (0,923 Å). Essa diferença é menor do que 15 %, satisfazendo a *regra de Vegard* [10] e, portanto, os íons TR^{3+} podem substituir os íons Cd^{2+} na matriz $CdSiO_3$ formando uma solução sólida. Por outro lado, essa solubilidade pode ser baixa devido à diferença entre as cargas dos íons Cd^{2+} e TR^{3+} , sendo necessária uma compensação de carga para que o sistema mantenha a neutralidade. Essa compensação de carga (Equações 4.6 e 4.7) pode gerar uma vacância de cádmio (V_{Cd}'') ou O_i'' .

A distância Cd-Cd entre os íons Cd^{2+} terminais de cada faixa é aproximadamente 5,2 Å, enquanto que a distância Cd-Cd entre os três octaedros CdO_6 é da ordem de 3,4 Å. Portanto, existe um espaço livre considerável que pode acomodar um íon óxido intersticial necessário para a compensação de carga (Figura 4.7). A distância de 5,2 Å é suficiente para formar duas ligações TR-O de comprimento 2,5-2,6 Å (no caso do Tb^{3+}). A posição do defeito O_i'' gerado pela compensação de carga, adjacente aos dois íons TR^{3+} ($TR_{Cd}^{\bullet}$), permite o surgimento de um *cluster* de defeitos incomum do tipo $TR_{Cd}^{\bullet} - O_i'' - TR_{Cd}^{\bullet}$ [18]. A alteração do NC do íon TR^{3+} de seis (Tb^{3+} : 0,923 Å) para sete (0,98 Å) não interfere tanto, permanecendo a distância TR-O da ordem de 2,6 Å. Assim como ocorre nas fases cuprato dos supercondutores [13], o íon O_i'' deve possuir baixa estabilidade sendo substituído por elétrons armadilhados que influenciarão no armazenamento de energia na luminescência persistente.

Uma das razões para a baixa estabilidade do íon óxido intersticial é a repulsão eletrostática entre o O_i'' e os grupos SiO_4 . O íon óxido intersticial pode ser acomodado no sítio regular 2b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) no grupo espacial $P2_1/c$ levando à distâncias TR-O 2,54 Å. Esse valor é alguns décimos de Å maior que a distância ótima TR-O, mas ainda numa faixa

aceitável para essas distâncias. Porém, a distância O-O entre o íon óxido intersticial e os átomos de oxigênio do grupo SiO_4 é apenas 2,1 Å (Figura 4.7), que é consideravelmente menor do que a distância entre os oxigênios de dois grupos SiO_4 na matriz CdSiO_3 (2,56-2,8 Å). Essa repulsão pode levar tanto a substituição desse íon óxido intersticial por elétrons, quanto à presença de impurezas no material.

Figura 4.7. Estrutura cristalina da matriz CdSiO_3 , gerada pelo software DIAMOND [16], contendo o *cluster* de defeitos $\text{TR}_{\text{Cd}}^{\bullet} - \text{O}_i^{\bullet} - \text{TR}_{\text{Cd}}^{\bullet}$.

4.3. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico e de combustão. O objetivo principal é investigar a formação das fases e a presença de impurezas nos materiais luminescentes, através da comparação das reflexões registradas com aquelas dos padrões da literatura (ICDD – JCPDS) [19]. Ademais, a fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho médio do cristalito de alguns materiais. Os difratogramas de raios X foram registrados utilizando-se radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1,5406 Å) com 2θ entre 10 e 60 °, à temperatura ambiente (298 K).

4.3.1. Difração de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

Os difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico em diferentes temperaturas (250, 700, 1150 e 1500 °C) são apresentados na [Figura 4.8](#). Observa-se que o difratograma da amostra aquecida a 250 °C é semelhante ao padrão do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ cúbico (grupos espaciais P213 [20] ou Pa3 [21]), indicando que não houve decomposição do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Nessas condições, nota-se que as reflexões referentes ao precursor Al_2O_3 são pouco intensas e alargadas devido à baixa cristalinidade da alumina.

Para a amostra aquecida a 700 °C observa-se majoritariamente as reflexões referentes à fase hexagonal desejada do BaAl_2O_4 com grupo espacial P6_3 [19,22]. A reflexão de baixa intensidade observada em torno de 25 ° pode indicar a presença de Al_2O_3 não reagido, já que essa reflexão desaparece com o aumento da temperatura.

Quando as amostras são calcinadas em temperaturas mais elevadas como 1150 e 1500 °C observa-se um aumento da intensidade das reflexões, indicando uma maior cristalinidade dos materiais. Deve-se frisar que o sistema estequiométrico BaAl_2O_4 possui

diversos polimorfos em função da temperatura [23,24], no entanto, nota-se que as amostras preparadas pelo método cerâmico apresentaram apenas a fase hexagonal BaAl_2O_4 (P6_3).

Figura 4.8. Difratomogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo métodos cerâmico nas temperaturas 250, 700, 1150 e 1500 °C.

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico a 1500 °C contendo diferentes concentrações (em %) de $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ (0,1/0,1; 0,25/0,5; 0,5/0,5; 1,0/2,0 e 1,0/3,0). Observa-se nesses difratogramas apenas os picos de difração referentes à fase BaAl_2O_4 indicando que não ocorrem grandes distorções na rede cristalina do BaAl_2O_4 devido à dopagem. Além do mais, os difratogramas não apresentaram picos oriundos de outras fases como óxidos ou aluminatos de terras raras com o aumento da concentração de dopantes e co-dopantes até 1% Eu^{2+} e 3% Dy^{3+} .

Figura 4.9. Difratomogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico a 1500°C com diferentes concentrações de Eu^{2+} e Dy^{3+} .

Considerando que a diferença entre os raios do Ba^{2+} (NC=9, $1,47 \text{ \AA}$) e do Dy^{3+} (NC=9, $1,08 \text{ \AA}$) é em torno de 30 %, são esperadas alterações na estrutura do material segundo pela *regra de Vegard* [10]. Apesar desta evidência não ser detectada pela técnica de difração de raios X, as alterações estruturais em torno do íon TR^{3+} poderão ser confirmadas por meio da espectroscopia de absorção de raios X na região EXAFS.

Os difratogramas de raios X das amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparadas pelo método de combustão nas temperaturas de 400 , 500 e 600°C apresentaram majoritariamente as

reflexões referentes à fase BaAl_2O_4 . Entretanto, foram também observadas reflexões referentes a impurezas oriundas da fase $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [19] (Figura 4.10). A presença dessa fase pode ser explicada pelo mecanismo de preparação do $\text{BaAl}_{10}\text{O}_{17}$, que apresenta a fase BaAl_2O_4 como intermediária [25]. Durante a síntese pelo método de combustão, a mistura reacional pode atingir, localmente e por pequenos períodos de tempo, temperaturas de pelo menos 1600 °C [26], podendo atingir até 3000 °C dependendo dos oxidantes e combustíveis. Quando a temperatura local atinge valores entre 1600-1800 °C, pode ocorrer a formação do $\text{BaAl}_{10}\text{O}_{17}$ [25], excedendo a temperatura de formação do BaAl_2O_4 que é menor que 1300 °C. Do mesmo modo que a fase $\text{BaAl}_{10}\text{O}_{17}$ é formada, o mesmo pode acontecer com a fase $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [11].

Figura 4.10. Difrátogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos de combustão a 400, 500 e 600 °C e comparados com aquele do método cerâmico (1500 °C).

Pode-se observar na [Figura 4.10](#) um alargamento dos picos de difração para as amostras preparadas pelo método de combustão, indicando que esses materiais possuem menor tamanho de cristalito. Os tamanhos dos cristalitos das amostras, determinados pela fórmula de Scherrer ([Tabela 4.1](#)), indicam que o material preparado pelo método cerâmico apresenta o maior tamanho de cristalito (>200 nm). Isto é devido à sinterização do material que ocorre em altas temperaturas (1500 °C). O valor do tamanho do cristalito está subestimado uma vez que o método de Scherrer não é adequado para a caracterização de cristais maiores que 200 nm [\[27\]](#).

Os tamanhos de cristalito dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico (>200 nm) são muito maiores do que pelo método de combustão (85 a 98 nm), devido à reação de combustão ser muito rápida, não ocorrendo a sinterização do material. O tamanho médio de cristalito diminui de 98 para 85 nm com o aumento da temperatura inicial da reação de 400 para 600 °C porque em temperaturas mais elevadas a reação de combustão ocorreu mais rapidamente e, portanto, o tempo para o crescimento dos cristais foi menor.

Tabela 4.1. Tamanhos médios de cristalito dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico (1500 °C) e de combustão em 400, 500 e 600 °C, calculados pela formula de Scherrer.

Método de Síntese (Temperatura, °C)	Tamanho médio de cristalito / nm
Cerâmico (1500)	>200
Combustão (400)	98
Combustão (500)	82
Combustão (600)	85

Os difratogramas dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Nd, Tb, Dy e Tm) preparados pelo método de combustão a 500 °C ([Figura 4.11](#)) mostram que a estrutura do material é a mesma independente do íon codopante TR^{3+} . Ademais, nota-se a presença da

impureza $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ em todas as amostras. Por fim, ressalta-se que os difratogramas para os outros íons codopantes TR^{3+} (TR: Pr, Sm, Gd, Er e Yb) são semelhantes (Figura A.1, Apêndice).

Figura 4.11. Difratogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Nd, Tb, Dy e Tm) preparados pelo método de combustão a 500 °C.

4.3.2. Difração de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

Neste trabalho, também foi abordado o estudo de difração de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Eu, Gd e Tb). Os difratogramas dos materiais CdSiO_3 dopados com as concentrações de Tb^{3+} 0,1; 1 e 10 % (Figura 4.12) mostram majoritariamente os picos característicos da fase metasilicato CdSiO_3 . Também foram observadas reflexões em 2θ igual a 32,0 e 33,5 °, indicando a presença de impurezas oriundas da fase ortosilicato Cd_2SiO_4 .

[19]. Um perfil de difração semelhante foi observado para o material dopado com 1 % do íon Eu^{3+} (Figura A.2, Apêndice A).

Observa-se também nos difratogramas do material dopado com 10 % de Tb^{3+} (Figura 4.12) o surgimento de reflexões em $21,8^\circ$ e $28,5^\circ$ características da fase Tb_2SiO_5 [19]. A ausência dessas reflexões nos difratogramas dos materiais com 0,1 e 1 % de Tb^{3+} indica que os íons térbio estão substituindo os íons Cd^{2+} formando uma solução sólida. A quebra de solubilidade dos íons Tb^{3+} na matriz CdSiO_3 , segregando a fase Tb_2SiO_5 , pode estar relacionada ao efeito da compensação de carga que gera íons óxidos intersticiais com elevada repulsão eletrostática.

Figura 4.12. Difratogramas de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (Tb^{3+} : 0; 0,1; 1 e 10 %) (*: impureza de Tb_2SiO_5).

Baseado nos dados de difração de raios X das amostras $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (Figura 4.12), onde se observou também a presença da fase Cd_2SiO_4 , foi utilizado 10 % de excesso de sílica

na preparação dos materiais dopados com os outros íons TR^{3+} (TR: Pr e Gd). Os difratogramas de raios X dos materiais $CdSiO_3:TR^{3+}$ (TR: Pr, Gd) (Figuras 4.13 e 4.14) não apresentam picos oriundos da fase Cd_2SiO_4 , evidenciando que o excesso de 10 % de SiO_2 utilizado na preparação desses materiais foi suficiente.

Figura 4.13. Difratogramas de raios X dos materiais $CdSiO_3:Pr^{3+}$ (Pr^{3+} : 0; 0,1; 1 e 10 %) (*: impureza de $Pr_{9.33}Si_6O_{26}$).

Observa-se que o excesso de íons Pr^{3+} dopantes (10 %) levam ao surgimento de picos principalmente em 2θ igual a 21,4; 22,4; 28,5; 31,3 e 31,6° referentes à fase $Pr_{9.33}Si_6O_{26}$ (Figura 4.13). Por fim, nota-se também nos difratogramas dos materiais com 10 % de Gd^{3+} o surgimento de reflexões em 21,9; 23,1 e 32,0 ° características da fase Gd_2SiO_5 [19] (Figura 4.14). A segregação das fases é devida à diferença entre as cargas dos íons Pr^{3+} e Gd^{3+} em relação ao íon Cd^{2+} .

Figura 4.14. Difratoigramas de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (Gd^{3+} : 0; 0,1; 1 e 10 %) (*: impureza de Gd_2SiO_5).

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

As micrografias dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (1 % Eu e 2 % Dy) preparados pelos métodos cerâmico (1500 °C) e de combustão (400 °C) foram obtidas com os materiais depositados sobre uma fita dupla face de cobre sem dispersão prévia da amostra (Figura 4.15). Observa-se nas micrografias do material preparado pelo método cerâmico (Figura 4.15a-c) que esse método produz grãos de tamanho da ordem de micrômetros, muito maiores que o determinado pelo método de Scherrer (>200 nm), mostrando a ineficácia desse método para a determinação de partículas grandes. Pode-se observar também a presença de poros com tamanhos maiores que 1 μm (Figura 4.15a). Ademais, observa-se a formação de pescoços entre os grãos, indicando que ocorreu sinterização do material (Figura 4.15b), o que leva a presença de uma superfície pouco porosa.

As micrografias dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método de combustão (400 °C) (Figura 4.15d-f), exibem grãos da ordem de 90 nm, corroborando com o valor obtido através da fórmula de Scherrer (Tabela 4.1). As Figuras 4.15d-f mostram aglomerados de grãos com poros de diversas ordens. Esses aglomerados apresentam estrutura fragmentada com espaços vazios no seu interior (Figura 4.15e) devido a reação de combustão atingir temperaturas acima de 1700 °C com grande liberação de gases (altamente exotérmica). Quando é feita uma ampliação em um dos aglomerados (Figura 4.15f) pode-se ver o material preparado pelo método de combustão, diferentemente do método cerâmico, é altamente poroso com grande área superficial.

Fig. 4.15. Micrografias dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico com aumentos de **a)** 5000x, **b)** 9500x e **c)** 20000x e pelo método de combustão a 400°C com aumentos de **d)** 5000x, **e)** 9500x e **f)** 23000x.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$

As micrografias da matriz CdSiO_3 sem a presença de dopantes (Figura 4.16) mostram a presença de grãos com tamanho da ordem de micrômetros. Nota-se que a matriz calcinada a temperatura de 950 °C sofre sinterização como indicado pela formação de pescoços. Os grãos da matriz apresentam-se com aspecto liso e são observadas algumas partículas segregadas (Figura 4.16a) que são provavelmente devido à impureza de Cd_2SiO_4 .

Figura 4.16. Micrografias do material CdSiO_3 com aumentos de **a)** 10000x, **b)** 25000x.

No caso das micrografias obtidas para a matriz CdSiO_3 dopada com 0,1; 1 e 10% de íons Tb^{3+} , é observado um aumento na porosidade com o aumento da concentração dos íons Tb^{3+} (Figura 4.17).

Figura 4.17. Micrografias do $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ com aumento de 10000x com diferentes concentrações de Tb^{3+} (% em mol de Cd^{2+}): **a)** 0; **b)** 0,1; **c)** 1; e **d)** 10.

4.5. Espectroscopia de Absorção de raios X

4.5.1. Espectroscopia de Absorção de raios X dos materiais $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$

Com o intuito de se estudar os estados de oxidação e a vizinhança dos íons dopantes e co-dopantes (Eu^{2+} e TR^{3+}) os espectros de absorção de raios X [28] dos materiais $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ foram registrados na linha de luz I811 no MAX-lab em Lund, Suécia [29]. Para tal, utilizou-se o modo de fluorescência monitorando tanto a absorção do európio como dos co-dopantes terras raras em temperatura ambiente.

Os espectros de absorção na região XANES da borda L_{III} do Eu [30] dos fósforos $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$, preparados pelos métodos cerâmico e de combustão, foram registrados para se obter dados sobre o estado de oxidação do európio. Os espectros exibem duas bandas de absorção centradas em torno de 6980 e 6990 eV, atribuídas ao estado finais $2p4f^75d^*$ (Eu^{2+}) e $2p4f^65d^*$ (Eu^{3+}), respectivamente (Figura 4.18). Ressalta-se que $2p$ denota um buraco na camada 2p e $5d^*$ denota um elétron excitado na banda 5d [31,32]. Os dados espectrais indicam que o estado de oxidação do európio predominante no material é o trivalente, devido a três possíveis fatores: *i)* A redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} durante a preparação não foi eficiente, *ii)* de acordo com o mecanismo proposto para a luminescência persistente (Figura 1.14) a formação de Eu^{3+} ou do par $Eu^{2+}-h^+$ (buraco) ocorre compulsoriamente com a migração do elétron do íon Eu^{2+} para a banda de condução durante o processo de excitação [33,34] e *iii)* as altas energias dos raios X podem oxidar os íons Eu^{2+} a Eu^{3+} .

A primeira hipótese não é a mais provável, pois como será discutido posteriormente os espectros de emissão apresentados nas (Figura 5.20) não exibem os picos finos característicos de transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+} , tanto sob irradiação no UV como sob irradiação no UV Vácuo. O fósforo $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$, mesmo sob irradiação em 393 nm na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, não apresenta a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} .

Figura 4.18. Espectros de absorção de raios X na região XANES registrados na borda L_{III} do Eu nos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico e de combustão.

Vale ressaltar que no caso do íon Eu^{3+} estar presente, a ausência das transições $4f-4f$ do Eu^{3+} pode também ser devido à supressão pelos íons Eu^{2+} cujas transições $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ são permitidas. Deve-se considerar que as transições $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ possuem tempo de vida mais curto ($\sim 1 \mu\text{s}$) do que as transições do Eu^{3+} (ms) e, consequentemente, ocorrem com maior probabilidade [11]. Por outro lado, o aumento da concentração de íons Eu^{3+} após irradiação com raios X de alta energia foi observada na literatura sendo interpretada como a fotoionização do íon Eu^{2+} produzindo os íons Eu^{3+} [35] ou como a oxidação $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ induzida por raios X [32,36].

O efeito dos métodos de preparação cerâmico e de combustão sobre o estado de oxidação do Eu também foi observado pelas medidas de XANES (Figura 4.18). A intensidade da banda de absorção do íon Eu^{2+} é muito menor para o sistema preparado pelo método cerâmico. Deve-se ressaltar que matrizes como CaAl_2O_4 e SrAl_2O_4 necessitam de atmosfera redutora ($\text{H}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ etc.) para a formação dos íon Eu^{2+} pelo método cerâmico. Por outro

lado, os íons Eu^{2+} foram formados nessas matrizes pelo método de combustão sem a necessidade da utilização de atmosfera redutora [37].

As medidas de XANES da borda L_{III} do Eu para a matriz BaAl_2O_4 dopada com Eu^{2+} e co-dopada com diferentes íons TR^{3+} (TR: Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) preparada pelo método de combustão estão ilustradas na Figura 4.19. A relação de intensidade de absorção das bandas relativas aos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} não é constante, por exemplo, o material co-dopado com íons Ce^{3+} apresenta maior proporção de Eu^{2+} do que o material co-dopado com Pr^{3+} . Essa diferença pode ser responsável pela diferente duração da luminescência persistente, porém sua origem ainda não é conhecida.

Figura 4.19. Espectros de absorção de raios X na região XANES da borda L_{III} do Eu dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) preparados pelo método de combustão.

O estudo do estado de oxidação dos íons terras raras co-dopantes no sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) foi realizado a partir dos

espectros de absorção de raios X na região XANES das bordas L_{II} ou L_{III} dos co-dopantes (Figura 4.20). Os espectros de todos os íons terras raras co-dopantes exibem a banda referente ao estado trivalente (TR³⁺) nas seguintes energias (eV): Ce³⁺ (L_{II}: 6171), Pr³⁺ (L_{II}: 6447), Nd³⁺ (L_{III}: 6220), Sm³⁺ (L_{III}: 6727), Tb³⁺ (L_{III}: 7525), Dy³⁺ (L_{II}: 8593), Er³⁺ (L_{III}: 8370), Tm³⁺ (L_{III}: 8661) e Yb³⁺ (L_{III}: 8958).

No caso do material co-dopado com Ce (Figura 4.20a) observa-se uma segunda banda em 6182 eV que pode ser atribuída à presença de Ce^{IV}, assim como foi observado no sistema Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,TR³⁺ reportado na literatura [36]. No caso dos outros co-dopantes não se observa a presença de outros estados de oxidação diferentes do trivalente. Apesar de os elementos Pr e Tb também admitirem o estado de oxidação tetravalente (Pr^{IV} e Tb^{IV}), não foi observada a presença desse estado de oxidação para esses elementos (Figura 4.20b, e), sugerindo que a matriz hospedeira BaAl₂O₄ não contribui para a oxidação dos íons praseodímio e térbio trivalentes para seus estados tetravalentes.

É importante ressaltar que alguns elementos terras raras também admitem estados de oxidação divalentes como o Sm²⁺, Tm²⁺ e Yb²⁺. Contudo, não foram observadas bandas de absorção atribuídas ao estado de oxidação divalente (Figura 4.20d, h, i). Esse resultado indica que a matriz BaAl₂O₄ não atua na redução TR³⁺→TR²⁺ para os íons Sm³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ devido aos menores valores de seus potenciais de redução em relação ao Eu (E° [TR³⁺/TR²⁺] (V): Sm(-1,55); Eu (-0,35); Tm (-2,27) e Yb (-1,15)) [38].

Por fim, deve-se ressaltar que não se observa a presença de nenhum íon co-dopante divalente, considerados como armadilhas em alguns mecanismos [33,39]. Essa ausência indica a formação do par TR³⁺-e⁻ ao invés da formação de TR²⁺ pelo armadilhamento de elétrons pelos co-dopantes. O mecanismo da luminescência persistente será apresentado detalhadamente no Capítulo 5.

Figura 4.20. Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando as bordas L_{II} ou L_{III} dos co-dopantes TR dos fósforos BaAl₂O₄:Eu²⁺,TR³⁺ preparados pelo método de combustão.

As distribuições de distâncias foram determinadas através das medidas de EXAFS dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Ce, Dy e Yb), preparados pelo método de combustão, em torno do Eu (Figura 4.21a) e dos co-dopantes Ce, Dy e Yb (Figura 4.21b).

A distribuição de distâncias ao redor do európio (Figura 4.21a) mostra que apenas a menor parte das espécies de Eu encontram-se nos sítios regulares de Ba (distância em torno de 2,8 Å), independente do co-dopante. Além do mais, a distribuição apresenta máximos na região entre 2,2 – 2,4 Å sugerindo que o Eu adotou um sítio menor. As medidas de XANES indicaram a predominância de íons Eu^{3+} no material (Figura 4.19), o que pode explicar a grande diferença observada entre as distâncias calculadas para o BaAl_2O_4 e as obtidas por EXAFS.

Figura 4.21. Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ para os íons a) Eu^{2+} e b) Ce^{3+} , Dy^{3+} e Yb^{3+} .

As distâncias encontradas para os primeiros vizinhos do Eu (2,2 – 2,4 Å) podem ser atribuídas às distâncias $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ e $\text{Eu}^{2+}\text{-O}$ em posições fora de centro nos sítios de Ba^{2+} . Essa

posição fora de centro ocorre porque o raio iônico dos íons Eu^{2+} (1,30 Å) e Eu^{3+} (1,06 Å) é menor do que o do íon Ba^{2+} (1,47 Å). Ademais, deve-se ressaltar que a grande diferença de raios entre os co-dopantes TR^{3+} e Ba^{2+} pode gerar muitas distorções na rede cristalina causando diferenças nas posições dos átomos.

No caso dos dados de EXAFS dos íons co-dopantes (Figura 4.21b) observa-se que a distribuição de distâncias ao redor dos íons Dy^{3+} e Yb^{3+} apresenta máximos em torno de 2,2 a 2,4 Å, indicando um comportamento semelhante ao encontrado para o Eu. Por outro lado, os íons Ce^{3+} apresentam uma distribuição mais similar à calculada para os sítios regulares de Ba. Esse comportamento do Ce^{3+} pode ser explicado devido ao seu raio iônico (1,20 Å) ser mais semelhante ao do Ba^{2+} que os raios do Dy^{3+} (1,08 Å) e Yb^{3+} (1,04 Å).

4.5.2. Espectroscopia de Absorção de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

O mecanismo do fenômeno de luminescência persistente para materiais contendo Eu^{2+} considera que após excitação, um elétron do Eu^{2+} migra para a banda de condução e depois para os defeitos [33]. A espécie resultante pode ser um íon Eu^{3+} [35] mas a presença desses íons ainda não foi demonstrada sem ambiguidade já que o feixe de raios X também pode causar a oxidação do Eu^{2+} para Eu^{3+} [32]. Ademais, é muito difícil preparar uma amostra contendo apenas íons Eu^{2+} sem a presença de íons Eu^{3+} , mesmo em atmosfera redutora. Por outro lado, materiais com luminescência persistente contendo os íons Pr^{3+} ou Tb^{3+} podem ser preparados sem a presença dos estados tetravalentes. Portanto, o estudo do estado de oxidação desses íons em materiais que apresentam luminescência persistente pode contribuir na elucidação do mecanismo deste fenômeno. Para tal, os espectros de absorção de raios X foram registrados na linha A1 do HASYLAB [41] em Hamburgo, Alemanha e na linha XAFS2 do LNLS [40] em Campinas-SP, Brasil.

Os espectros de absorção de raios X na região XANES da borda L_{III} do Tb dos materiais $CdSiO_3:Tb^{3+}$ com 1 e 10 % de Tb^{3+} (Figura 4.22a) indicam apenas a presença dos íons térbio trivalentes. Neste sistema, outra opção seria a presença de íon térbio na forma tetravalente (Tb^{IV}), a qual não foi observada. Este resultado pode ser devido ao Tb^{IV} apresentar menor raio iônico (NC: 6; 0,76 Å) dos que os íons Cd^{2+} (NC: 6; 0,95 Å) e Tb^{3+} (NC: 6; 0,92 Å) [9] o que torna o Tb^{IV} instável no sítio de Cd^{2+} , favorecendo a forma Tb^{3+} .

É importante informar que o composto $CdSiO_3:Tb^{3+}$ apresentou luminescência persistente sob excitação com os raios X. Considerando que os espectros de XANES tanto a temperatura ambiente (300 K) como a baixa temperatura (10 K) (Figura 4.22b) não apresentam a banda característica de Tb^{IV} , o mecanismo da luminescência persistente para este sistema deve considerar que a fotoionização do Tb^{3+} forma um par $Tb^{3+}-h^+$ ao invés da espécie Tb^{IV} . Nos espectros registrados a 10 K não ocorre o retorno dos elétrons dos defeitos para o íon Tb^{3+} , corroborando que a espécie formada na fotoionização é $Tb^{3+}-h^+$.

Figura 4.22. Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Tb nos fósforos $CdSiO_3:Tb^{3+}$ a) com 1 e 10 % de Tb^{3+} registrado a 300 K e b) com 1% de Tb a 10 e 300 K.

Para o sistema com 1 e 10 % de Pr^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 , os espectros de absorção de raios X na borda L_{III} do Pr^{3+} (Figura 4.23a) mostram apenas a presença da forma trivalente, semelhante ao fósforo contendo íons Tb^{3+} . O praseodímio também pode apresentar a forma tetravalente, porém a banda de absorção relativa à espécie Pr^{IV} não foi observada. Ademais, os espectros registrados a 10 K (Figura 4.23b) também não apresentaram a banda característica do estado tetravalente, sugerindo que a fotoionização do Pr^{3+} também deve formar um par $\text{Pr}^{3+}-\text{h}^+$ ao invés da espécie Pr^{IV} , semelhante ao sistema com Tb^{3+} .

Figura 4.23. Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Pr nos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ a) com 1 e 10 % de Pr^{3+} registrado a 300 K e b) com 1% de Pr registrados a 10 e 300 K.

Nos caso da matriz CdSiO_3 dopada com 1 e 10 % de Eu^{3+} , os espectros de absorção de raios X na região XANES (Figura 4.24a) da borda L_{III} do Eu indicam apenas a presença de íons európio trivalente, semelhante aos sistema contendo Pr^{3+} e Tb^{3+} . O íon Eu^{2+} (NC: 6, 1,17 Å), apesar de possuir a mesma carga do íon Cd^{2+} provavelmente não é estável no sítio de

cádmio devido a grande diferença nos seus raios iônicos (23 %), o que não satisfaz a *regra de Vegard* [10].

Por fim, as medidas de XANES na borda L_{III} do Gd para o material $CdSiO_3:Gd^{3+}$ (Figura 4.24b) mostram apenas a presença dos íons gadolínio trivalentes, como já era esperado já que esse íons não apresentam nenhum outro estado de oxidação estável. Isto se deve ao fato que sua configuração ($4f^7$) é de camada semipreenchida indicando a estabilidade desse estado de oxidação.

Figura 4.24. Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do a) Eu e b) Gd nos fósforos $CdSiO_3:TR^{3+}$ a 300 K.

As distribuições de distâncias foram determinadas através das medidas de EXAFS da matriz $CdSiO_3$ dopada com 1% de Tb^{3+} registradas a 10 e 300 K. As distribuições de distâncias ao redor do térbio trivalente (Figura 4.25) mostram-se semelhantes independente da temperatura (10 ou 300 K). A pequena diferença observada entre as distâncias Tb-O obtidas a 10 K ($\sim 2,3$ Å) e 300 K ($\sim 2,4$ Å) deve-se, provavelmente, à contração térmica da matriz que ocorre a baixa temperatura, indicando que as distâncias Tb-O são semelhantes às distâncias

Cd-O calculadas. Observa-se também um ombro na região de 2,2 Å nos resultados obtido à temperatura ambiente, sugerindo que pode haver uma mudança de fase com a temperatura. A distância de 2,2 Å é menor do que a distância calculada para o CdSiO_3 . Ademais, essa distância é muito curta para o íon Tb^{3+} , indicando uma possível presença de íons Tb^{IV} . Este resultado indica que os íons Tb^{3+} substituem os íons Cd^{2+} sem causar maiores distorções, devido à semelhança entre seus raios iônicos.

Figura 4.25. Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS registrados a 10 e 300 K para o material $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$.

Referências

- [1] MONTEIRO, M.A.F. *Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparados pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini*. São Paulo, 2005. 131p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- [2] NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A*. 5.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997, 387p.
- [3] LOURENÇO, A.V.S.; RODRIGUES, L.C.V.; KODAIRA, C.A.; STEFANI, R.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J. Persistent luminescence $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor encapsulated in silica: water resistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 11, ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 8, Rio de Janeiro, 2009, **Abstract**. Rio de Janeiro: Sociedade brasileira de pesquisa em materiais, 2009, res. BB556.
- [4] GUO, Z.; LI, M.; LIU, J. Highly porous CdO nanowires: preparation based on hydroxy- and carbonate-containing cadmium compound precursor nanowires, gas sensing and optical properties. *Nanotechnology*, v.19, n.24, p.245611, 2008.
- [5] MEISZTERICS, A.; ROSTA, L.; PETERLIK, H.; ROHONCZY, J.; KUBUKI, S.; HENITS, P.; SINKÓ, K. Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems. *Journal of Physical Chemistry A*, v.114, n.38, p.10403-10411, 2010.
- [6] HÖRKNER W.; MÜLLER-BUSCHBAUM, HK. Zur Kristallstruktur von BaAl_2O_4 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v.451, n.1, p.40-44, 1979.
- [7] MÜLLER-BUSCHBAUM, HK. The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates. *Journal of Alloys and Compounds*, v.349, n.1/2, p.49-104, 2003.
- [8] BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NOVÁK, P.; RODRIGUES, L.C.V.; STEFANI, R. DFT and

- synchrotron radiation study of Eu^{2+} doped BaAl_2O_4 . *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.420-431, 2012.
- [9] SHANNON, R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v.32, n.SEP1, p.751-767, 1976.
- [10] VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v.5, n.1, p.17-26, 1921.
- [11] RODRIGUES, L.C.V; Stefani, R.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Lastusaari, M.; Laamanen, T.; Malkamäki, M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v.183, n.10, p.2365-2371, 2010.
- [12] STROBEL P., CAPPONI J. J., CHAILLOUT C., MAREZIO M., THOLENCE J.L., Variations of stoichiometry and cell symmetry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with temperature and oxygen pressure. *Nature*, v.327, n.6120, p.306-308, 1987.
- [13] RADAELLI, P.G.; JORGENSEN, J.D.; SCHULTZ, A.J.; PENG, J.L.; GREENE, R.L. Evidence of apical oxygen in Nd_2CuO_y determined by single-crystal neutron diffraction. *Physical Review B*, v.49, n.21, p.15322-15326, 1994.
- [14] PENG, M.; HONG, G. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. *Journal of Luminescence*, v.127, n.2, p.735-740, 2007.
- [15] WEIL, L. Parawollastonite-type $\text{Cd}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$. *Acta Crystallographica Section E*, v.E61, n.6, p.i102-i104, 2005.
- [16] BRANDENBURG, K. *Diamond*. v.3.2g. Bonn: Crystal Impact, 2011.
- [17] LIEBAU, F. *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification*. Berlin: Springer, 1985. 347p.

- [18] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NUNES, L.A.O. Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3\text{:Tb}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry C*, v.116, n.20, p.11232-11240, 2012.
- [19] THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA - ICDD. Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS, entradas: 24-0053 ($\text{Ba(NO}_3)_2$), 17-306 (BaAl_2O_4), 26-0135 ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$), 35-0810 (CdSiO_3), 27-0062 (Cd_2SiO_4), 40-0287 (Gd_2SiO_5), 40-0288 (Tb_2SiO_5), 1997.
- [20] BIRNSTOCK, R. Erneute Strukturbestimmung von Bariumnitrat mit Neutronenbeugung. *Zeitschrift für Kristallographie*, v.124, n.4/5, p.310-334, 1967.
- [21] NOWOTNY, H.; HEGER, G. Structure refinement of strontium nitrate, $\text{Sr(NO}_3)_2$, and barium nitrate, $\text{Ba(NO}_3)_2$. *Acta Crystallographica Section C*, v.39, n.8, p.952-956, 1983.
- [22] HUANG, S.-Y.; VON DER MÜHLL, R.; RAVEZ, J.; CHAMINADE, J.P.; HAGENMULLER, P.; COUZI, M. A propos de la ferroélectricité dans BaAl_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, v.109, n.1, p.97-105, 1994.
- [23] WU, Q.L.; LIU, Z.; JIAO, H. Luminescent properties of stabled hexagonal phase $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($x=0.37-0.70$). *Physica B: Condensed Matter*, v.404, n.16, p.2499-2502, 2009.
- [24] PEREZ-MATO, J.M.; WITHERS, R.L.; LARSSON, A.K.; OROBENGOA, D. Distortion modes and related ferroic properties of the stuffed tridymite-type compounds SrAl_2O_4 and BaAl_2O_4 . *Physical Review B*, v.79, n.6, p.064111, 2009.
- [25] OSHIO, S.; KITAMURA, K.; SHIGETA, T.; HORII, S.; MATSUOKA, T.; TANAKA, S.; KOBAYASHI, H. Firing Technique for Preparing a $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ Phosphor with Controlled Particle Shape and Size. *Journal of the Electrochemical Society*, v.146, n.1, p.392-399, 1999.

- [26] JEON, H.S.; KIM, S.K.; PARK, H.L.; KIM, G.C.; BANG, J.H.; LEE, M. Observation of Two Independent Energy Transfer Mechanisms in $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}_{0.06}+\text{Eu}^{2+}_x$ phosphor. *Solid State Communications*, v.120, n.5/6, p.221-225, 2001.
- [27] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray powder diffraction procedures*. 2.ed. New York: Wiley, 1959. p.491.
- [28] BUNKER, G. *Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 2010, p.260.
- [29] MAXLAB. National Electron Accelerator Laboratory for Synchrotron Radiation Research, Nuclear Physics and Accelerator Physics. *Materials Science Beamline - I811*. Disponível em: www.maxlab.lu.se/beamlines/bli811 . Acesso em: 29/02/2012.
- [30] THOMPSON, A.C., ed. *X-ray data booklet*. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory - University of California, 2009. 176p.
- [31] QI, Z.; SHI, C.; LIU, M.; ZHOU, D.; LUO, X.; ZHANG, J.; XIE, Y. The valence of rare earth ions in $\text{R}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}$) long-afterglow phosphors. *Physica Status Solidi (a)*, v.201, n.14, p.3109-3112, 2004.
- [32] HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; WELTER, E.; ZAJAC, D.A. Valence and environment of rare earth ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.65, n.4, p.301-305, 2010.
- [33] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.10, p.4589-4598, 2006.

- [34] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.382-390, 2012.
- [35] KORTHOUT, K.; VAN DEN EECKHOUT, K.; BOTTERMAN, J.; NIKITENKO, S.; POELMAN, D.; SMET, P.F. Luminescence and x-ray absorption measurements of persistent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ powders: Evidence for valence state changes. *Physical Review B*, v.84, n.8, p.085140, 2011.
- [36] CARLSON, S.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; VALTONEN, R. 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. *Optical Materials*, v.31, n.12, p.1877-1879, 2009.
- [37] QIU, Z.; ZHOU, Y.; LÜ, M.; ZHANG, A.; MA, Q. Combustion synthesis of long-persistent luminescent $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$, $\text{R} = \text{Dy}, \text{Nd}$ and La) nanoparticles and luminescence mechanism research. *Acta Materialia*, v.55, n.8, p.2615-2620, 2007.
- [38] MORSS, L.R. Thermochemical properties of yttrium, lanthanum, and the lanthanide elements and ions. *Chemical Reviews*, v.76, n.6, p.827-841, 1976.
- [39] DORENBOS, P. Mechanism of persistent luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}$. *Physica Status Solidi (b)*, v.242, n.1, p.R7-R9, 2005.
- [40] HASYLAB. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor. *Beamline: A1*. Disponível em: http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/e5724/index_eng.html . Acesso em: 29/02/2012.
- [41] LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. *XAFS 2*. Disponível em: www.lnls.br/xafs/beamlines/xafs2/ . Acesso em: 29/02/2012.

Capítulo 5

Luminescência Persistente

---

5. Luminescência Persistente

O fenômeno da luminescência persistente é um caso especial da luminescência termoestimulada onde o material armazena energia nas armadilhas que é liberada em seguida, estimulada pela energia térmica disponível a temperatura ambiente [1,2]. Portanto, este fenômeno tem uma dependência direta com a estrutura de defeitos do material. Ademais, a intensidade e a duração da luminescência persistente são influenciadas por fatores como: a matriz, os íons dopantes e co-dopantes, o método de preparação, a temperatura, a energia do *band gap*, a posição dos níveis de energia dos íons (co)dopantes no *band gap* etc.

Neste capítulo a estrutura dos defeitos será estudada através da termoluminescência (TL) enquanto que as propriedades luminescentes, a energia do *band gap* e a posição dos níveis de energia dos íons emissores serão baseadas nos dados de fotoluminescência nas regiões do visível, ultravioleta e ultravioleta de vácuo.

5.1. Termoluminescência (TL)

Com a finalidade de estudar a estrutura de defeitos dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$, foram registradas suas curvas de emissão termoluminescente [3,4]. As curvas foram registradas após cessada a irradiação no UV necessária para o armadilhamento dos elétrons nos defeitos dos materiais.

5.1.1. Termoluminescência dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

As curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico com diferentes concentrações de Eu/Dy (0,1/0,1; 0,25/0,5; 0,5/0,5; 1,0/2,0 e 1,0/3,0) são apresentadas na Figura 5.1. As amostras foram previamente irradiadas em 365 nm por 2 min e as curvas foram registradas 3 min após cessada a irradiação.

Figura 5.1 Curvas de emissão termoluminescente dos fósforos BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ com diferentes concentrações de Eu²⁺ e Dy³⁺ preparados pelo métodos cerâmico.

As curvas exibem uma banda de alta intensidade em aproximadamente 70 °C e duas bandas de baixa intensidade nas regiões de 120 e 200 °C, que são atribuídas à presença de defeitos no *band gap* do material que atuam como armadilhas de elétrons e/ou buracos. A banda de maior intensidade em torno de 70 °C (Figura 5.1) está situada em uma temperatura perto da ideal para a liberação da energia armazenada no material a temperatura ambiente [1]. Por outro lado, as duas bandas de baixa intensidade em torno de 120 e 200 °C podem contribuir, principalmente, na capacidade de armazenamento do material podendo levar a uma luminescência persistente mais eficiente. A presença dessas bandas pode ser oriunda de dois tipos de defeitos: *i*) defeitos intrínsecos do material como vacâncias de óxido e de bário produzidas pela evaporação do BaO em altas temperaturas (Equação 5.1) ou *ii*) defeitos do tipo óxido intersticial ou vacância de bário criados na compensação de carga gerada pela dopagem de íons TR³⁺ em sítios de Ba²⁺ (Equações 4.1 e 4.2).

Pode-se observar na [Figura 5.1](#) que a intensidade da banda de emissão TL aumenta com a concentração de íons Eu^{2+} e Dy^{3+} . O aumento da intensidade com a concentração dos íons dopantes Eu^{2+} de 0,1 até 1% se deve a maior quantidade de centros emissores, aumentando a probabilidade da transferência de energia das armadilhas para esses íons. Além do mais, maiores concentrações de íons co-dopantes Dy^{3+} induzem um aumento da quantidade de armadilhas formadas por causa da compensação de carga.

No caso das curvas de emissão TL registradas para os materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método de combustão a 400, 500 e 600 °C observa-se apenas uma banda de alta intensidade com máximo em 75 °C ([Figura 5.2](#)). A maior intensidade de TL foi obtida para o material preparado a 500 °C. A posição dessa banda em 75 °C é muito próxima daquela de maior intensidade em 70 °C das curvas TL dos materiais preparados pelo método cerâmico ([Figura 5.1](#)), indicando que os materiais apresentam o mesmo tipo de armadilha. Entretanto, existem algumas diferenças entre as curvas de emissão TL dos fósforos preparados pelos diferentes métodos. Primeiramente, nas curvas para os materiais preparados pelo método de combustão não foram observadas bandas na região de 120 e 200 °C ([Figura 5.2](#)). A ausência dessas armadilhas se deve à reação de combustão ser muito rápida (alguns segundos) quando comparada com a reação do método cerâmico (5 horas), o que dificulta as armadilhas de maior energia alcançarem o equilíbrio. A outra diferença observada é o fato de que a banda centrada na região de 75 °C é mais alargada nas curvas TL dos fósforos preparados pelo método de combustão. Este aumento da largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) das bandas está associado com o menor tamanho de grão dos materiais preparados pelo método de combustão ([Tabela 5.1](#)). O alargamento da banda é devido a diminuição da transferência de calor entre os cristais com a diminuição do tamanho do cristalito, que ocorre principalmente por causa da rápida taxa de aquecimento (5 °C/s), o que pode induzir a um maior tempo para a liberação dos elétrons pelas armadilhas [\[5\]](#).

Figura 5.2. Curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método de combustão em diferentes temperaturas.

Nota-se que a intensidade da banda de emissão TL na região de 70 °C dos materiais preparados pelo método de combustão é pelo menos uma ordem de magnitude maior que a banda do material preparado pelo método cerâmico na mesma concentração. Este resultado corrobora com as medidas de XANES que mostraram maior razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ nos materiais preparados pelo método de combustão, como mostrado na [Figura 4.18](#) do [Capítulo 4](#).

Tabela 5.1. Comparação entre métodos de síntese, tamanho médio de cristalito e parâmetros das curvas de emissão termoluminescente.

Método de Síntese (Temperatura, °C)	Tamanho médio de Cristalito / nm	Termoluminescência	
		Máximo / °C	Largura a meia altura / °C
Cerâmico (1500)	>200	68	32
Combustão (400)	98	73	38
Combustão (500)	82	76	44
Combustão (600)	85	76	44

Para avaliar o efeito da concentração de dopantes e co-dopantes e do método de preparação na energia das armadilhas, a deconvolução das curvas de emissão termoluminescente foi realizada com o uso do programa TLanal v.1.0.3 [\[6,7\]](#). Esse método

inclui parâmetros correlacionados, e por isso pode conduzir a interpretações errôneas. Entretanto, outros métodos como o do *pré-aquecimento*, de *subida inicial* e de *várias taxas de aquecimento* [3] tomam muito tempo e a confiabilidade de seus resultados é similar a dos obtidos pelo método de deconvolução.

A partir da deconvolução da curva do material preparado pelo método cerâmico observou-se três armadilhas com energias de 0,8, 1,2 e 1,3 eV (Figura 5.3a). Neste caso, a armadilha menos energética encontra-se a 0,8 eV da banda de condução e a diferença entre essa armadilha e a mais energética (1,3 eV) é em torno de 0,5 eV, sugerindo que pode acontecer um eficiente rearmadilhamento. Essa migração dos elétrons entre as armadilhas é confirmada pela forma simétrica das bandas de TL, característica de processos de cinética de 2ª ordem. A deconvolução da curva de emissão TL do material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 500 °C (Figura 5.3b) indicou a presença de apenas uma armadilha com energia de 0,8 eV.

Figura 5.3. Deconvolução das curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) cerâmico e b) de combustão.

Por fim, a deconvolução das curvas de emissão TL sugere que não existem diferenças significativas nas energias das armadilhas menos energéticas ($\sim 0,8$ eV) relativo a concentração de dopante (Eu^{2+}) e co-dopante (Dy^{3+}) ou ao método de preparação. Este resultado evidencia que a natureza da armadilha é pouco dependente desses fatores.

As curvas de emissão TL também foram registradas variando o tempo de espera (3, 10, 20 e 120 min) após cessada a irradiação em 365 nm. Pode-se observar tanto nas curvas TL do fósforo preparado pelo método cerâmico (Figura 5.4a) como pelo método de combustão (Figura 5.4b) que com maiores tempos de espera, a banda na região de 70 °C diminui de intensidade devido à liberação dos elétrons armadilhados com a energia térmica a temperatura ambiente. Os máximos das bandas de emissão TL foram deslocados para regiões de maior temperatura com o aumento do tempo de espera. O deslocamento para maiores temperaturas é característico para armadilhas com cinética de 2ª ordem [3], corroborando com o formato simétrico da banda. Ademais, observa-se que a intensidade das bandas atribuídas às armadilhas de maior energia das curvas TL do material preparado pelo método cerâmico (Figura 5.4a) não sofreram alteração significativa com uma maior espera, indicando que o tempo de vida para essas armadilhas é muito superior à primeira [3]. Esse maior tempo de vida deve-se, principalmente, à energia da armadilha ser muito maior do que kT à temperatura ambiente. Outra possibilidade é a transferência via tunelamento das armadilhas para outra armadilha ou para o centro emissor. Esse processo, entretanto, é proibido e portanto lento, justificando o maior tempo de vida dessas armadilhas. Deve-se ressaltar que a transferência via tunelamento é altamente dependente da distância o que diminui sua probabilidade [3].

Figura 5.4. Curvas de emissão termoluminescente com diferentes tempos de espera dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos a) cerâmico e b) de combustão.

5.1.2. Termoluminescência dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

Com o objetivo de estudar a influência de diferentes co-dopantes na estrutura de defeitos do sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm e Yb) as curvas de emissão TL foram registradas (Figura 5.5 e 5.6). Para tal, as amostras foram previamente irradiadas em 365 nm por 2 min e as curvas foram registradas com tempo de espera de 3 min após cessada a irradiação.

Figura 5.5. Curvas de emissão termoluminescente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Sm, Gd, Tb e Yb) preparados pelo método de combustão.

A curva TL do material sem co-dopante apresenta 3 bandas com máximos em aproximadamente 100, 200 e 400 °C (Figura 5.5). A presença das armadilhas no material sem co-dopante pode ser devido a dois fatores principais: *i*) os íons Eu^{3+} observados nas medidas de XANES (Figura 4.18) geram uma compensação de carga (Equações 4.1 e 4.2) e *ii*) o material pode apresentar defeitos intrínsecos do tipo $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$. Esses defeitos intrínsecos já foram confirmados por meio de cálculos DFT onde se observou densidade de estados próximos à

banda de condução mesmo para materiais teoricamente sem defeitos [8,9]. Os sistemas contendo os co-dopantes Gd^{3+} e Tb^{3+} apresentam bandas TL com intensidade similar ao da curva do material sem co-dopante, sugerindo que esses co-dopantes não devem aumentar o tempo ou a intensidade da luminescência persistente (Figura 5.5). As curvas TL para os co-dopantes La^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} e Yb^{3+} apresentam menor intensidade do que a curva do material sem co-dopante, indicando que esses íons diminuem a eficiência da luminescência persistente desse sistema (Figura 5.5). A menor eficiência no material co-dopado com Ce^{3+} , Sm^{3+} e Yb^{3+} é provavelmente devido à presença de outros estados de oxidação como Ce^{IV} , Sm^{2+} e Yb^{2+} .

Figura 5.6. Curvas de emissão termoluminescente dos materiais $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ (TR: Pr, Nd, Dy, Er e Tm) preparados pelo método de combustão.

As curvas de emissão termoluminescentes para a matriz $BaAl_2O_4$ dopada com Eu^{2+} e co-dopada com os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} mostram bandas mais intensas do que o material sem co-dopante, indicando uma alta concentração de armadilhas nesses materiais (Figura 5.6). As curvas para os materiais co-dopados com os íons Nd^{3+} e Dy^{3+} exibem três bandas com máximos em torno de 75, 200 e 380 °C. A primeira banda com máximo em

75 °C está em uma temperatura ideal para a luminescência persistente a temperatura ambiente, evidenciando que os materiais contendo os íons Nd^{3+} e Dy^{3+} devem ser os mais eficientes. Os materiais co-dopados com Pr^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} também apresentam maior concentração de armadilhas que o material sem co-dopante. Contudo, os máximos das bandas de menor temperatura encontram-se em temperaturas mais elevadas, em torno de 120 (Pr), 130 (Er) e 150 °C (Tm), prejudicando a eficiência da luminescência persistente desses materiais a temperatura ambiente.

A fim de avaliar o efeito dos co-dopantes na energia das armadilhas, foi também realizada a deconvolução das curvas de emissão TL do material sem co-dopante $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ e dos co-dopados apenas com aqueles íons que aumentaram a intensidade termoluminescente Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} (Figura 5.7). O material sem co-dopante apresenta armadilhas com energias de 0,8, 0,9, 1,0, 1,2 e 1,4 eV, o que sugere que pode acontecer um rearmadilhamento eficiente. Contudo a baixa concentração dessas armadilhas no sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ induz uma baixa eficiência da luminescência persistente.

A deconvolução das curvas de emissão TL dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Nd, Dy, Er e Tm) mostra que a energia das primeira armadilhas altera com o co-dopante. Os co-dopantes Pr^{3+} e Tm^{3+} possuem armadilhas um pouco mais profundas (0,9 eV) quando comparadas com os co-dopantes Nd^{3+} , Dy^{3+} e Er^{3+} (0,8 eV) (Figura 5.8). Vale lembrar que as armadilhas mais profundas necessitam de maior energia térmica para a liberação dos elétrons de volta para a banda de condução [1,3] e, portanto, tornam a luminescência persistente menos eficiente à temperatura ambiente para os sistemas co-dopados com Pr^{3+} e Tm^{3+} .

A diferença entre a energia das armadilhas com os diferentes co-dopantes pode estar associada com a posição do nível de energia fundamental dos íons TR^{2+} [2,10]. Para localizar a posição desses níveis dentro do *band gap* do BaAl_2O_4 torna-se necessário o estudo da transição de transferência de carga $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que será discutida na Seção 5.4.1.

Figura 5.7. Deconvolução das curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a) sem co-dopante, b) Pr^{3+} , c) Nd^{3+} , d) Dy^{3+} , e) Er^{3+} e f) Tm^{3+} .

Figura 5.8. Profundidade das armadilhas dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$.

5.1.3. Termoluminescência dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

Com a finalidade de estudar os defeitos da matriz CdSiO_3 e a influência da dopagem com íons TR^{3+} (TR: Pr, Gd e Tb) na estrutura dos defeitos, foram registradas as curvas de emissão termoluminescente desses fósforos (Figura 5.9). As amostras foram previamente irradiadas em 254 nm por 2 min e as curvas foram registradas com tempo de espera de 3 min após cessada a irradiação. A curva de emissão TL da matriz CdSiO_3 sem a presença de dopantes exibe uma banda larga com máximo em torno de 130 °C. Este resultado sugere que o material sem dopante apresenta defeitos do tipo Schottky formados pela evaporação do óxido de cádmio (CdO) em altas temperaturas [11], gerando vacâncias de íons cádmio e óxido. (Equação 5.2).

Quando a matriz é dopada com os íons Pr^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} observa-se um aumento na intensidade da emissão termoluminescente em uma ordem de magnitude, indicando maior concentração de defeitos nos materiais. Esse resultado ocorre por causa da compensação de carga necessária na dopagem dos íons terras raras trivalentes no sítio de cádmio divalente que pode formar vacância de cádmio ou o íon óxido intersticial (Equações 4.6 e 4.7). Como reportado na seção 4.2.2, os íons $\text{O}_i^{\bullet\bullet}$ podem ser substituídos por elétrons armadilhados por possuírem baixa estabilidade devido à repulsão eletrostática, o que corrobora com o aumento de intensidade observado nas curvas TL (Figura 5.9).

Além do aumento de intensidade, observa-se que as curvas TL para os materiais dopados com os íons Pr^{3+} e Tb^{3+} apresentam perfis diferentes do material sem dopantes. A curva TL do $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ exibe três bandas com máximos em 100, 160 e 360 °C, enquanto que a curva do material dopado com íons Tb^{3+} apresenta uma banda larga com dois máximos em 110 e 250 °C. As bandas com máximos em torno de 100 °C ainda estão situadas dentro do

intervalo de temperatura ideal para a liberação da energia a temperatura ambiente gerando a luminescência persistente [1,12]. Por outro lado, as bandas situadas em maior temperatura podem contribuir principalmente para a capacidade de armazenamento de energia do material garantindo maior duração da luminescência persistente.

Figura 5.9. Curvas de emissão termoluminescente da matriz CdSiO_3 não dopada e dopada com Pr^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , preparados pelo método cerâmico.

Um estudo mais detalhado relativo à estrutura dos defeitos foi realizado através da deconvolução das curvas de emissão termoluminescente da matriz CdSiO_3 sem dopantes e dopada com os íons terras raras Pr^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} (Figura 5.10). A deconvolução da curva de emissão TL do material não dopado mostra duas armadilhas com energias em torno de 0,7 e 0,8 eV atribuídas aos defeitos intrínsecos da matriz CdSiO_3 (Figura 5.10a). No caso do material dopado com íons Gd^{3+} , a deconvolução da curva TL também mostra duas armadilhas com energias em torno de 0,7 e 0,8 eV, sugerindo que a estrutura de defeitos desse material é semelhante ao da matriz não dopada (Figura 5.10c). Este resultado indica que os íons Gd^{3+} não alteram a estrutura de defeitos desse material, e que a compensação de cargas deve apenas

aumentar a concentração de defeitos já existentes, evidenciado pela maior intensidade da curva TL do $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.9).

A deconvolução das curvas TL dos materiais dopados com Pr^{3+} (Figura 5.10b) e Tb^{3+} (Figura 5.10d) mostra outras armadilhas além daquelas atribuídas a defeitos intrínsecos do material, com energias de 1,2 (Pr^{3+}) e 0,9 eV (Tb^{3+}). A diferença de energia entre essas armadilhas mais energéticas e aquela de menor energia é de 0,5 (Pr^{3+}) e 0,2 eV (Tb^{3+}), sugerindo que pode ocorrer rearmadilhamento eficiente. Deve-se ressaltar que até o momento, a origem dos defeitos ainda não é conhecida com detalhes, sendo necessário a realização de outros estudos aliando-se as técnicas experimentais com cálculos teóricos baseado, por exemplo, na teoria do funcional da densidade (DFT).

Figura 5.10. Deconvolução das curvas de emissão termoluminescente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$. TR: a) nenhum, b) Pr, c) Gd e d) Tb.

5.2. Estudo de fotoluminescência na região do UV-Vis

Com o objetivo de estudar as propriedades ópticas dos sistemas $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ que apresentam luminescência persistente, foram registrados os espectros de excitação, emissão e de luminescência persistente na região ultravioleta-visível. Também foram registradas curvas de decaimento de luminescência das transições inter e intraconfiguracionais bem como as curvas de decaimento da luminescência persistente.

5.2.1. Estudo fotoluminescente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

5.2.1.1. Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

Os espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico, com as concentrações de Eu/Dy (em %) 0,1/0,1; 0,25/0,5; 0,5/0,5; 1,0/2,0 e 1,0/3,0 foram registrados com emissão monitorada em 500 nm a temperatura ambiente (Figura 5.11). Esses espectros exibem uma banda larga de 270 a 430 nm, com máximo em torno de 335 nm, atribuída às transições interconfiguracionais $4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} [13,14].

Figura 5.11. Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico registrados com emissão monitorada em 500 nm a 300 K.

Os espectros apresentam perfis espectrais semelhantes independente da concentração de íons dopantes ou co-dopantes. Nota-se que existe uma dependência da intensidade com a concentração de dopante (entre 0,1 a 1%) e co-dopante (0,1 a 3%), indicando que os materiais com maior intensidade de absorção são aqueles com $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ nas razões em percentagem de 1/2 e 1/3.

Também foram registrados os espectros de excitação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (1 % Eu^{2+} / 2 % Dy^{3+}) na temperatura do nitrogênio líquido (~77 K) com emissão monitorada em 435 e 504 nm (Figura 5.12). Nota-se que o espectro de excitação com emissão monitorada em 504 nm apresenta uma banda larga de absorção com máximo em 340 nm, similar ao espectro registrado em temperatura ambiente. Além do mais, o espectro registrado com emissão monitorada em 435 nm mostra uma banda de excitação com máximo em torno de 325 nm (Figura 5.12). Considerando que ambas as bandas de absorção são atribuídas às transições interconfiguracionais $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} , a diferença no perfil de excitação sugere que os íons Eu^{2+} devem estar em ambientes químicos diferentes.

Figura 5.12. Espectros de excitação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (1% Eu^{2+} / 2% Dy^{3+}) preparado pelo método cerâmico, registrados com emissão monitorada em 435 e 504 nm (77 K).

Os espectros de excitação dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método de combustão a 400, 500 e 600 °C foram registrados em temperatura ambiente com emissão monitorada em 500 nm (Figura 5.13). Os espectros apresentam uma banda larga com máximo na região de 340 nm atribuída à transição interconfiguracional $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} . Observa-se que as bandas de absorção dos fósforos preparados pelo método de combustão são mais intensas que a banda de absorção do fósforo preparado pelo método cerâmico a 1500 °C (Figura 5.13).

Figura 5.13. Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos de combustão (400, 500 e 600 °C) e cerâmico (1500 °C) registrados com emissão monitorada em 500 nm a 300 K.

Os espectros de excitação do sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ co-dopado com os íons terras raras trivalentes La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm e Yb (método de combustão) foram registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em 500 nm (Figura 5.14). Pode-se observar uma semelhança no perfil espectral para os co-dopantes La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm e Yb, apresentando duas bandas, uma de menor intensidade com máximo em torno de 255 nm e outra de maior intensidade com máximo em 335 nm. Entretanto, o espectro de excitação para o sistema co-dopado com os íons Ce^{3+} apresenta a banda de maior

intensidade com máximo deslocado para a menor energia, em torno de 350 nm. Essa mudança do perfil espectral se deve a duas prováveis causas: *i*) a presença de íons Ce^{IV} como evidenciado pelas medidas de XANES (Figura 4.20), que modificariam as propriedades do material ou *ii*) o deslocamento ocorre devido à influência da transição interconfiguracional $4f^1(^2F_{5/2}) \rightarrow 5d^1$ dos íons Ce^{3+} .

Figura 5.14. Espectros de excitação dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) registrados com emissão monitorada em 500 nm a 300 K.

A fim de estudar a transição de *transferência de carga ligante metal* (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f^6)$ oriunda do íon európio trivalente, que é utilizada na determinação da energia do nível fundamental do íon Eu^{2+} na matriz (Seção 5.4.1) [15], faz-se necessário registrar o espectro de excitação do sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ com retardo no tempo

(*delay*). A importância dessa técnica resolvida no tempo é que o tempo de vida de emissão do íon Eu^{2+} é curto (microssegundos), enquanto que o tempo de vida do íon Eu^{3+} é longo (milissegundos), possibilitando obter informações apenas do íon európio trivalente sem a influência do divalente.

O espectro de excitação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, preparado pelo método de combustão a 500°C , foi registrado com retardo de 1 ms com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 616 nm do íon Eu^{3+} , a 77 K (Figura 5.15). O espectro foi registrado a baixa temperatura para evitar a luminescência persistente que ocorre a temperatura ambiente.

Figura 5.15. Espectro de excitação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 500°C , após *delay* de 1 ms com emissão monitorada em 616 nm, a 77 K.

A Figura 5.15 apresenta uma banda de absorção larga no intervalo de 220 a 300 nm (5,6 a 4,1 eV) com máximo em 275 nm, atribuída à transição de transferência de carga ligante metal $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. A energia da transição LMCT do íon Eu^{3+} será utilizada posteriormente para determinar a posição do nível fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} no *band gap* da matriz

BaAl_2O_4 . Além do mais, o espectro de excitação apresenta bandas finas características das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , em (cm^{-1}): 17361 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$), 19011 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$), 21598 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), 23640 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$), 25445 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) e 27777 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) [16].

5.2.1.2. Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico, com as concentrações de Eu/Dy (em %) 0,1/0,1; 0,25/0,5; 0,5/0,5; 1,0/2,0 e 1,0/3,0 foram registrados sob excitação em 340 nm na transição $4\text{f}^7({}^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}^1$ (Figura 5.16).

Figura 5.16. Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico registrados sob excitação em 340 nm a 300 K.

Os espectros exibem uma banda de emissão de alta intensidade em torno de 502 nm e outra de menor intensidade em 435 nm, conferindo ao fósforo uma cor de emissão verde-azulada, próxima da região de maior sensibilidade do olho humano com baixa luminosidade [17]. As bandas de emissão são atribuídas às transições interconfiguracionais do Eu^{2+} $4\text{f}^65\text{d}^1({}^2\text{D}) \rightarrow 4\text{f}^7({}^8\text{S}_{7/2})$. A primeira hipótese é que as duas bandas de emissão são atribuídas à

presença de dois sítios de Ba na estrutura do BaAl_2O_4 . Porém, cálculos DFT a respeito da posição dos níveis de energia do Eu^{2+} no band gap do BaAl_2O_4 [18] evidenciaram que a diferença de energia entre os níveis dos íons Eu^{2+} situados nos diferentes sítios de Ba é praticamente nula (Figura 5.17).

Figura 5.17. Densidade dos estados (DOS) calculada (método GGA+U, U: 7,62 eV) do BaAl_2O_4 otimizado com Eu^{2+} nos sítios Ba1 e Ba2. A figura inserida mostra a DOS calculada dos níveis $4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} , modificada de [18].

Esse resultado não justifica a diferença de cerca de 3000 cm^{-1} entre os máximos das duas bandas de emissão do material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. A outra suposição é que a banda de emissão com máximo em 435 nm deve-se, provavelmente à degradação do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ com a umidade [19] gerando uma nova fase com emissão no azul (Figura 5.18). Observa-se nas fotografias e no diagrama de cromaticidade que a cor da emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ muda de verde (coordenadas CIE x: 0,128; y: 0,414) para azul (x: 0,151; y: 0,167) após a reação com água.

Figura 5.18. Espectros de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ e da amostra após reação com água, registrados sob excitação em 340 nm a 300 K [19] (esquerda). A figura inserida mostra fotografias dos fósforos antes e após reação com água sob radiação em 365 nm. Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão dos fósforos antes e após a reação com água (direita).

A Figura 5.16 mostra que as posições das bandas de emissão não sofrem deslocamento em função das concentrações de dopantes e co-dopantes. Por outro lado, nota-se que as amostras com maior concentração de Eu^{2+} e Dy^{3+} (1% e 3%) apresentaram maior intensidade de emissão em 435 nm, sugerindo que sofreu maior ataque de umidade do ambiente. Por fim, deve-se ressaltar que a banda de emissão em 613 nm atribuída à transição intraconfiguracional $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} possui intensidade extremamente baixa devido à supressão pelos íons Eu^{2+} . Este resultado é devido às transições interconfiguracionais $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} serem permitidas possuindo tempo de vida mais curto (μs) do que as transições intraconfiguracionais $4f^6 \rightarrow 4f^6$ do íon Eu^{3+} (ms).

Os espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ com 1% Eu^{2+} e 2% Dy^{3+} também foi registrado à temperatura do nitrogênio líquido ($\sim 77\text{K}$) sob excitação em 327 nm (Figura 5.19). Observa-se que o perfil espectral é semelhante àquele registrado em

temperatura ambiente, porém com uma maior resolução das bandas devido à menor contribuição vibrônica.

Figura 5.19. Espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico com 1 % Eu^{2+} e 2 % Dy^{3+} registrado a 77 K, sob excitação em 327 nm.

Também foram registrados os espectros de emissão dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelo método de combustão a 400, 500 e 600 °C em temperatura ambiente sob excitação em 340 nm (Figura 5.20). Pode-se observar a presença das duas bandas de emissão largas com máximos em torno de 435 e 502 nm. Essas duas bandas são atribuídas às transições interconfiguracionais $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ dos íons Eu^{2+} em dois ambientes químicos diferentes, semelhante ao observado no espectro de emissão do material preparado pelo método cerâmico (1500 °C).

Figura 5.20. Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos de combustão (400, 500 e 600 °C) e cerâmico (1500 °C) registrados sob excitação em 340 nm a 300 K (esquerda). Fotografias dos fósforos preparados pelos dois métodos sob radiação em 365 nm (direita).

A [Figura 5.20](#) mostra que os fósforos preparados pelo método de combustão apresentam intensidade de luminescência maior do que os preparados pelo método cerâmico. Ademais, não é possível observar nos espectros dos materiais preparados pelo método de combustão a presença das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ do íon Eu^{3+} , corroborando com as medidas de XANES ([Figura 4.20](#)) que indicavam que o método de combustão é mais favorável para a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Deve-se ressaltar que a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} não foi observada mesmo sob excitação na região da transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do Eu^{3+} em 393 nm ([Figura 5.21](#)) devido à supressão causada pelos íons Eu^{2+} .

Figura 5.21. Espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a $400\text{ }^\circ\text{C}$ registrado sob excitação em 393 nm a 300 K . A figura inserida mostra a ampliação da região da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} .

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) foram registrados a temperatura ambiente sob excitação em 333 nm para todos os co-dopantes TR^{3+} exceto para o íon Ce^{3+} (350 nm) (Figura 5.22). O perfil espectral das bandas de emissão mostrou-se semelhante para todos os co-dopantes, exibindo duas bandas largas centradas em torno de 435 e 500 nm . A única diferença considerável foi a maior intensidade da banda em 435 nm para os materiais co-dopados com os íons Pr^{3+} e Sm^{3+} , possivelmente devido ao maior ataque da umidade. Vale ressaltar que não foram observadas picos finos de emissão característicos das transições intraconfiguracionais $4f$ oriundas dos íon TR^{3+} utilizados como co-dopantes.

Figura 5.22. Espectros de emissão dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb) registrados sob excitação em 333 nm (350 para o íon Ce^{3+}) a 300 K.

5.2.1.3. Espectros de luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

Com o intuito de estudar o comportamento óptico da luminescência persistente, foi registrado o espectro de luminescência persistente do material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 500 °C. Para este experimento, a amostra foi irradiada em 365 nm durante 30 min. Após cessada a irradiação, esperou-se 2 min para registrar o espectro de luminescência persistente que está ilustrado na [Figura 5.23](#). O espectro da luminescência persistente apresenta apenas a banda centrada em 500 nm atribuída à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} , diferente do espectro de emissão convencional que apresenta duas bandas de emissão. Esse resultado indica que a emissão em 435 nm é procedente de um sítio de Eu^{2+} que não apresenta o fenômeno da luminescência persistente, o que confere à luminescência persistente deste composto uma cor mais verde (x: 0,116; y: 0,496) do que a cor observada sob excitação no UV (x: 0,128; y: 0,414) ([Figura 5.23](#)).

Figura 5.23. Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ preparado pelo método de combustão a 500 °C, registrados sob excitação em 333 nm e 120 s após irradiação em 365 nm, respectivamente (esquerda). Diagrama de cromaticidade CIE para a emissão sob radiação UV e para a luminescência persistente.

5.2.1.4. Tempos de vida e de luminescência persistente dos fósforos BaAl₂O₄:Eu²⁺, TR³⁺

O tempo de vida (τ) da transição 4f⁶5d¹ → 4f⁷ do íon Eu²⁺ foi calculado a partir da curva de decaimento de luminescência registrada sob excitação em 355 nm e emissão monitorada em 505 nm a 77 K (Figura 5.24a). A curva de decaimento de luminescência foi ajustada para um comportamento monoexponencial. O tempo de vida calculado para a transição interconfiguracional 4f⁶5d¹ → 4f⁷ foi de 1,05 μ s, corroborando com o valor esperado por se tratar de uma transição permitida por Laporte.

No caso do tempo de vida calculado para o nível emissor ⁵D₀ do Eu³⁺, foi registrada a curva de decaimento de luminescência sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 613 nm a 77 K (Figura 5.24b). A curva decaimento de luminescência foi ajustada para um comportamento biexponencial indicando a presença de diferentes sítios de Eu³⁺. O valor de tempo de vida médio [20] calculado foi igual a 1,68 ms, que é três ordens de magnitude maior do que o tempo de vida do íon Eu²⁺ por se tratar de uma transição proibida por Laporte

($\Delta l = \pm 1$). O baixo valor de correlação R^2 encontrado no ajuste da curva de tempo de decaimento da luminescência do Eu^{3+} deve-se à baixa relação sinal/ruído obtida nessa curva, uma vez que a concentração do Eu^{3+} nesse material é muito baixa.

Figura 5.24. Curvas de decaimento da luminescência do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 500 °C, registrados a 77 K com $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (nm): a) 355/505 e b) 393/613.

O estudo qualitativo da duração da luminescência persistente foi realizado através do registro das curvas de decaimento da luminescência persistente monitorando-se a emissão em 504 nm, após cessada a irradiação em 340 nm durante 30 min a 300 K.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico (1500 °C) e de combustão (400, 500 e 600 °C) estão ilustradas na [Figura 5.25](#). Os materiais que apresentam os maiores tempos de luminescência persistente são aqueles preparados pelo método de combustão quando comparado com o método cerâmico. Este resultado é corroborado pelos dados de XANES ([Figura 4.18](#)) que sugerem uma maior concentração de íons Eu^{2+} nos fósforos preparados pelo método de combustão. Dentre os materiais preparados pelo método de combustão, o que apresentou o maior tempo de luminescência persistente foi aquele preparado a 500 °C, corroborando com os dados de termoluminescência que mostram maior intensidade TL para este material, ou seja, maior concentração de armadilhas ([Figura 5.2](#)).

Figura 5.25. Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico (1500 °C) e de combustão (400, 500 e 600 °C), registradas em 504 nm, após cessada a irradiação em 340 nm por 30 min (esquerda). Fotografias da luminescência persistente do fósforo preparado pelo método de combustão a 500 °C (direita).

No caso das curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: Nd, Dy, Er e Tm) nota-se que os materiais com maior tempo de luminescência persistente são aqueles co-dopados com os íons Dy^{3+} e Nd^{3+} (Figura 5.26). Este resultado corrobora com as curvas de emissão termoluminescente que apresentaram grande número de armadilhas com energia adequada (Figura 5.6). O menor tempo de luminescência persistente apresentado pelos materiais co-dopados com os íons Tm^{3+} e Er^{3+} é devido à maior profundidade de suas armadilhas, mesmo que estejam em altas concentrações. Por fim, deve-se frisar que as curvas de decaimento da luminescência persistente para os materiais co-dopados com os outros íons TR^{3+} (La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, e Yb) não foram registrados porque o sinal de luminescência persistente era muito fraco e não foi detectado pelo equipamento.

Figura 5.26. Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: Nd, Dy, Er e Tm) registradas em 500 nm, após cessada a irradiação em 340 nm por 30 min.

5.2.2. Estudo fotoluminescente dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

5.2.2.1. Espectros de excitação dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

Os espectros de excitação da matriz CdSiO_3 não dopada e dopada com 1% de Gd^{3+} , preparadas pelo método cerâmico, foram registrados no intervalo de 250 a 370 nm a temperatura ambiente com emissão monitorada em 400 nm (Figura 5.27). Nota-se que os espectros são semelhantes apresentando uma banda de baixa intensidade na região de 330 nm e uma banda de absorção na região de 250 nm. A banda em 250 nm é atribuída à absorção da matriz, da banda de valência para a banda de condução, porém, devido à baixa potência da lâmpada em regiões abaixo de 250 nm essa transição será estudada posteriormente utilizando a técnica de espectroscopia de excitação na região do UV–UV Vácuo. A banda em 330 nm é, provavelmente, atribuída à absorção pelos defeitos do material.

Figura 5.27. Espectros de excitação dos fósforos CdSiO_3 e $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ preparados pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 400 nm, a 300 K.

O espectro de excitação para o material CdSiO_3 dopado com íon Pr^{3+} foi registrado com emissão monitorada nas transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do íon Pr^{3+} , em 606 nm, a temperatura ambiente (Figura 5.28). O espectro exibe bandas de absorção finas oriundas das transições intraconfiguracionais do íon Pr^{3+} cujos baricentros estão em torno de: $24390\text{--}21052\text{ cm}^{-1}$ ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{1,2}, ^1\text{I}_6$), 20833 cm^{-1} ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$) e 17543 cm^{-1} ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$).

Ademais, podem ser observadas as bandas atribuídas à absorção da matriz (250 nm) e à transição interconfiguracional $4f^2(^3\text{H}_4) \rightarrow 4f^15d^1$ do íon Pr^{3+} [21]. É interessante relatar que a banda de absorção da transição $4f^2(^3\text{H}_4) \rightarrow 4f^15d^1$ (permitida por Laporte) no interval espectral de 250 a 350 nm possui baixa intensidade quando comparada com as transições $4f^2 \rightarrow 4f^2$ (Figura 5.28). As transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ podem perder intensidade quando esses níveis encontram-se dentro da banda de condução como reportado por Tomiki *et al.* [22] para os íons Ce^{3+} dopados na matriz $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Este resultado sugere que os níveis excitados $4f^15d^1$ do íon Pr^{3+} encontram-se dentro da banda de condução da matriz CdSiO_3 . Por outro

lado, a baixa intensidade da banda de absorção da matriz em torno de 250 nm deve-se à baixa potência da lâmpada nessa região de mais alta energia.

Figura 5.28. Espectro de excitação do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 606 nm, a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região entre 250 e 400 nm relativo às transições da matriz CdSiO_3 e $4f^2(^3\text{H}_4) \rightarrow 4f^1 5d^1$ do íon Pr^{3+} .

Para o caso da matriz CdSiO_3 dopada com o íon Eu^{3+} , o espectro de excitação foi registrado com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 613 nm, a 300 K (Figura 5.29). Os espectros mostram bandas de absorção finas originadas das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} com baricentros em torno de: 27624 ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$), 27322-25707 cm^{-1} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_{7,8}, ^5\text{G}_1$), 25445 cm^{-1} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 24213 cm^{-1} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$), 21598 cm^{-1} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), 18868 cm^{-1} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$) e 17331 cm^{-1} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$) [16]. Ademais, nota-se a presença da banda de transferência de carga $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ na região abaixo de 280 nm. Um estudo mais detalhado dessa transição será realizado com a espectroscopia de excitação na região do UV–UV Vácuo na Seção 5.3.2.

Figura 5.29. Espectro de excitação do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 613 nm, a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região entre 250 e 300 nm relativo à transição LMCT.

O espectro de excitação da matriz CdSiO_3 dopada com íons Tb^{3+} foi registrado com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 544 nm, a temperatura ambiente (Figura 5.30). O espectro compreende uma banda larga e um ombro, com máximos em 306 e 247 nm, atribuídas à transição interconfiguracional dos íons Tb^{3+} $4f^8(^7\text{F}_6) \rightarrow 4f^75d^1$ e à absorção da matriz, respectivamente. Nota-se também as bandas finas atribuídas às transições $^7\text{F}_6 \rightarrow ^{2S+1}\text{L}_J$ ($29410\text{--}26650\text{ cm}^{-1}$), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (26525 cm^{-1}) e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (20705 cm^{-1}) do íon Tb^{3+} . A alta densidade de estados $4f^8$ com energia semelhante ao do nível excitado $^5\text{D}_3$ impede uma atribuição mais precisa dos níveis de energia na região espectral de 330 a 375 nm [23]. A banda relativa à transição interconfiguracional $4f^8(^7\text{F}_6) \rightarrow 4f^75d^1$ também apresenta baixa intensidade comparada com as transições intraconfiguracionais, sugerindo também que o sistema comporta-se semelhante aquele reportado na literatura [22] para o $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$.

Figura 5.30. Espectro de excitação do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ preparado pelo método cerâmico, com emissão monitorada em 544 nm, a 300 K.

Pode-se considerar que a configuração eletrônica $4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} possui comportamento similar à configuração $5d^1$ do íon Ce^{3+} , negligenciando o acoplamento com a configuração $4f^7$. A configuração $5d^1$ é composta por apenas um nível, ^2D , que pode desdobrar em cinco componentes no campo cristalino do CdSiO_3 com simetria C_1 predominante. O acoplamento entre as configurações $5d^1$ e $4f^7$ causa apenas um pequeno desdobramento dos níveis ^2D individuais, ao contrário do que acontece com o Eu^{2+} com configuração $4f^6 5d^1$ cujo desdobramento é de cerca de 5600 cm^{-1} [24]. Entretanto, nenhuma das 5 componentes do ^2D pode ser observada devido à presença de três sítios de Tb^{3+} no material. O espectro de excitação (Figura 5.30) evidencia que todos os cinco componentes dos níveis ^2D estão dentro da banda de condução da matriz CdSiO_3 . Essa informação será utilizada para determinar a posição do estado fundamental $^7F_6$ do íon Tb^{3+} dentro do *band gap* da matriz CdSiO_3 , auxiliando no desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente.

5.2.2.2. Espectros de emissão dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

Com o intuito de estudar a luminescência intrínseca da matriz CdSiO_3 , foi registrado o espectro de emissão da matriz não dopada sob excitação em 250 nm, na região espectral de 330 a 720 nm, a temperatura ambiente (Figura 5.31). O espectro de emissão apresenta duas bandas largas com máximos em torno de 400 e 600 nm atribuídas a emissão dos defeitos, o que confere ao fósforo uma cor de emissão rosa. Deve-se frisar que os defeitos existentes na matriz não dopada são originados da evaporação do CdO em altas temperaturas [11] formando $\text{V}_{\text{Cd}}^{\prime\prime}$ e $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (Equação 5.2).

Figura 5.31. Espectro de emissão da matriz CdSiO_3 preparada pelo método cerâmico, sob excitação em 250 nm, a 300 K (esquerda). Fotografia da emissão da matriz sob radiação em 254 nm.

Para o estudo da matriz CdSiO_3 dopada com íons Gd^{3+} , deve-se considerar que a estrutura dos níveis de energia do íon Gd^{3+} apresenta uma grande diferença entre o estado fundamental ($^8\text{S}_{7/2}$) e o estado excitado de menor energia $^6\text{P}_{7/2}$ em torno de 32000 cm^{-1} [25]. Essa diferença resulta na ausência de qualquer transição eletrônica $4f^7 \rightarrow 4f^7$ do íon Gd^{3+} nas regiões com comprimento de onda maior que $\sim 320\text{ nm}$. Portanto, o uso desse íon como dopante permite observar a influência dos defeitos formados na compensação de cargas sobre

as propriedades ópticas do material. Para tal, os espectros de emissão dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ com 0,1, 1 e 10 % de íons Gd^{3+} foram registrados sob excitação em 250 nm na região espectral de 300 a 720 nm, a temperatura ambiente (Figura 5.32).

Os espectros de emissão dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ exibem um pico fino de baixa intensidade em 314 nm atribuído à transição intraconfiguracional $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} [25]. O espectro também apresenta uma banda larga entre 320 e 720 nm com máximo em 435 nm atribuída à emissão de defeitos, semelhante ao relatado na literatura [26]. Observa-se que a intensidade da banda aumenta com a concentração de 0,1 a 10%, o que é esperado pois maiores concentrações de íons Gd^{3+} levam a maior concentração de defeitos gerados pela compensação de carga. O espectro também mostra que a banda de emissão larga não é simétrica, apresentando alguns ombros em torno de 500 e 600 nm, o que sugere que diversos tipos de defeitos devem participar do processo de luminescência.

Figura 5.32. Espectros de emissão dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ com 0,1, 1 e 10% de Gd^{3+} , sob excitação em 250 nm, a 300 K.

No caso do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, o espectro de emissão foi registrado sob excitação em 250 nm, na região espectral de 300 a 720 nm, a temperatura ambiente (Figura 5.33). O

espectro apresenta uma banda de emissão de maior intensidade em torno de 606 nm oriunda das transições intraconfiguracionais $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ do íon Pr^{3+} e uma banda de menor intensidade em 483 nm atribuída à transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$. Deve-se ressaltar que não é observada a banda larga proveniente dos defeitos, em torno 430 nm, diferentemente do que foi relatado na literatura para o sistema $CdSiO_3:TR^{3+}$ [27-29], indicando que há uma transferência de energia eficiente da matriz para o íon Pr^{3+} .

Figura 5.33. Espectro de emissão do fósforo $CdSiO_3:Pr^{3+}$ com 0,1% de Pr^{3+} , sob excitação em 250 nm, a 300 K.

A baixa intensidade de emissão da transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ no espectro de emissão (Figura 5.33) deve-se à relaxação cruzada que ocorre acoplando a relaxação $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ com a excitação $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (Processo 1, Figura 5.34). Esse processo ocorre mesmo com baixas concentrações de Pr^{3+} devido à presença de pares $Pr^{3+}-Pr^{3+}$ decorrentes dos *clusters* de defeitos $Pr_{Cd}^{\bullet} - O_i^{\bullet} - Pr_{Cd}^{\bullet}$ na matriz $CdSiO_3$ (Seção 4.2.2). Além do mais, maiores concentrações de Pr^{3+} levaram à diminuição da intensidade de luminescência devido ao aumento da relaxação cruzada acoplando a relaxação $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ com a excitação $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ [21] (Processo 2, Figura 5.34).

Figura 5.34. Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Pr^{3+} e os principais processos de relaxação cruzada.

O espectro de emissão do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi registrado sob excitação na banda de transferência de carga em 263 nm, na região espectral de 400 a 750 nm, a 300 K (Figura 5.35). O íon Eu^{3+} possui uma propriedade interessante que é seu nível emissor $^5\text{D}_0$ ter degenerescência igual a 1 e portanto o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ é dado pela regra de $(2J+1)$ -componentes, o que torna o íon Eu^{3+} uma importante sonda para estudar a quantidade de sítios em um material.

O espectro de emissão exibe as bandas finas características das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) do íon Eu^{3+} , cujos baricentros se encontram em (cm^{-1}): $^7\text{F}_0$ (17259), $^7\text{F}_1$ (16903), $^7\text{F}_2$ (16297), $^7\text{F}_3$ (15370) e $^7\text{F}_4$ (14164). Por fim, nota-se que a banda de emissão relativa à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta um pico e um ombro. Como essa transição não se desdobra ($2 \times 0 + 1 = 1$), tem-se que os íons Eu^{3+} situam-se em pelo menos dois sítios diferentes, o que se encontra de acordo com a estrutura cristalina da matriz que possui três sítios de Cd^{2+} (Seção 4.2.2).

Figura 5.35. Espectro de emissão do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 1 % de Eu^{3+} , sob excitação em 263 nm, a 300 K. A figura inserida mostra a ampliação da região entre 576 e 582 nm relativo à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

O espectro de emissão do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ foi registrado sob diferentes excitações em 247, 306 e 378 nm, a temperatura ambiente (Figura 5.36). O espectro registrado sob excitação em 247 nm (absorção da matriz) apresentou bandas de emissão oriundas das transições características dos íons Tb^{3+} , ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$. As transições originadas do nível excitado ${}^5\text{D}_3$ na região de 370 a 475 nm apresentaram baixa intensidade de luminescência, enquanto que as oriundas dos níveis ${}^5\text{D}_4$ apresentaram alta intensidade de emissão. A ausência da banda larga atribuída aos defeitos na região espectral entre 370 e 700 nm sugere que a transferência de energia da matriz para o íon Tb^{3+} é eficiente, ao contrário do que foi relatado previamente na literatura para os materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ [27-29]. Deve-se ressaltar que a baixa simetria (C_1) dos três sítios de Cd^{2+} ocupados pelos íons Tb^{3+} induz ao alargamento das bandas de emissão do íon Tb^{3+} devido à sobreposição de vários picos de emissão atribuídos às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} .

Figura 5.36. Espectros de emissão do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ com 1% de Tb^{3+} , sob excitação na matriz (247), na transição f-d (306) e na transição intraconfiguracional f-f (378 nm), a 300 K.

O espectro de emissão do $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ registrado sob excitação nas transições $4f^8 \rightarrow 4f^8$ (378 nm) apresenta perfil espectral semelhante àquele registrado sob excitação na matriz. Por outro lado, nota-se que o espectro registrado sob excitação na transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ (306 nm) apresenta um perfil diferente dos outros dois (Figura 5.36), exibindo um maior número de picos de emissão. Este resultado indica que ocorre um processo de luminescência diferente, provavelmente devido ao Tb^{3+} dopado na fase Cd_2SiO_4 presente como impureza.

Por fim, a baixa intensidade das transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 , mesmo em concentrações relativamente baixas de íons térbio (1%) deve-se provavelmente a três fatores: *i)* os níveis excitados $^5\text{D}_3$ encontram-se dentro da banda de condução e o elétron decai não radiativamente para os níveis $^5\text{D}_4$ via banda de condução, *ii)* a grande concentração de pares $\text{Tb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ devido aos *cluster* de defeitos $\text{Tb}_{\text{Cd}}^{\bullet} - \text{O}_i^{\bullet} - \text{Tb}_{\text{Cd}}^{\bullet}$ aumenta a probabilidade de ocorrer relaxação cruzada via acoplamento da relaxação $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ com a excitação $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e *iii)* a relaxação não radiativa do nível $^5\text{D}_3$ para o $^5\text{D}_4$

(5500 cm^{-1}) pode ocorrer através de vibrações multifônon envolvendo as vibrações da matriz com maior energia (1175 cm^{-1}) (Figura 4.3). Ressalta-se, entretanto, que o grande número de fônons (5) necessários, torna o último processo o menos provável dos três.

5.2.2.3. Espectros de luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

A fim de estudar o comportamento espectroscópico da luminescência persistente, foi registrado o espectro de luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Gd e Tb). Deve-se ressaltar que não foi observada luminescência persistente para o fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$. Para este experimento, a amostra foi irradiada em diferentes comprimentos de onda durante 30 min. Após cessada a irradiação, esperou-se 2 min para registrar os espectros de luminescência persistente que estão ilustrados nas Figuras 5.37-5.39.

O espectro de luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ após cessada a irradiação em 250 nm mostra um perfil espectral semelhante ao do espectro de emissão sob excitação direta, indicando que a luminescência persistente deste fósforo é oriunda da emissão dos defeitos (Figura 5.37). É interessante notar que a cor da luminescência persistente encontra-se na região do azul, que está na região de maior sensibilidade do olho humano acostumado ao escuro [17].

Figura 5.37. Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$, registrados sob excitação em 250 nm e 120 s após irradiação em 250 nm, respectivamente.

O espectro de luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ após cessada a irradiação em 250 nm apresenta uma perfil semelhante com o espectro registrado sob excitação direta em 250 nm (Figura 5.38). A luminescência persistente não foi observada após irradiação nas transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{1,2}$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$, indicando que os níveis $^3\text{P}_J$ e $^1\text{I}_6$ encontram-se abaixo da banda de condução.

Este fósforo apresenta luminescência persistente vermelha atribuída às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do íon Pr^{3+} . Deve-se ressaltar que atualmente, o desenvolvimento de marcadores com luminescência persistente vermelha é um dos grandes desafios na área de dispositivos fotônicos [30].

Figura 5.38. Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$, registrados sob excitação em 250 nm e 120 s após irradiação em 250 nm, respectivamente (esquerda). Fotografia da luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ após cessada irradiação em 254 nm.

No caso da matriz CdSiO_3 dopada com íons Tb^{3+} , os espectros de luminescência persistente foram registrados após cessada a irradiação em 247, 306 e 378 nm (Figura 5.39). Os espectros de luminescência persistente apresentaram o mesmo perfil independente do comprimento de onda da irradiação. Ademais, deve-se ressaltar que os espectros são

semelhantes àquele observado sob excitação direta (247 nm) exibindo as transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$. Esses resultados indicam que a fase Cd_2SiO_4 presente como impureza (Figura 5.36) não exibe a luminescência persistente. Deve-se ressaltar que a observação da luminescência persistente após cessada a irradiação na região da transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (378 nm) indica que os níveis excitados $^5\text{D}_3$ encontra-se dentro da banda de condução. Por outro lado, a luminescência persistente não foi observada após irradiação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ o evidencia que os níveis excitados $^5\text{D}_4$ encontram-se abaixo da banda de condução.

Figura 5.39. Espectros de emissão e de luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$, registrados sob excitação em 247 nm e 120 s após irradiação em 247, 306 e 378 nm, respectivamente.

Deve-se ressaltar que a matriz CdSiO_3 permite uma sintonização das cores de emissão e de luminescência persistente de acordo com o dopante TR^{3+} como pode ser observado no diagrama de cromaticidade CIE (Figura 5.40). A matriz não dopada possui coloração rosa (x : 0,488; y : 0,298) enquanto que a dopagem com íons Gd^{3+} origina cor de emissão azul tanto

sob irradiação no UV ($x: 0,218; y: 0,247$) quanto na luminescência persistente ($x: 0,217; y: 0,233$). A coloração vermelha pode ser obtida na emissão do fósforo dopado com íons Eu^{3+} ($x: 0,657; y: 0,327$) e Pr^{3+} ($x: 0,671; y: 0,324$) e na luminescência persistente do material dopado com Pr^{3+} ($x: 0,647; y: 0,340$). Por fim, o $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ possui coloração verde de emissão ($x: 0,325; y: 0,530$) e de luminescência persistente ($x: 0,324$ e $y: 0,541$).

Figura 5.40. Diagrama de cromaticidade da emissão e luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Eu, Gd e Tb).

5.2.2.4. Tempos de vida e de luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

O tempo de vida (τ) do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} foi calculado a partir da curva de decaimento de luminescência registrada sob excitação em 393 nm e emissão monitorada em 613 nm a 77 K (Figura A.3, Apêndice). A curva de decaimento de luminescência foi ajustada para um comportamento binoexponencial, corroborando com os dados da espectroscopia de emissão que indicaram a presença de mais de um sítio de Eu^{3+} . O tempo de vida médio [20] calculado foi de 1,30 ms, corroborando com o valor esperado por se tratar de uma transição proibida por Laporte.

As curvas de decaimento de luminescência também foram registradas para a matriz CdSiO_3 dopada com as concentrações de 0,1, 1 e 10 % de íons Pr^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$: 250/606 nm) e Tb^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$: 250/545 nm) e foram ajustadas para um comportamento biexponencial (Figuras A.4-A.9, Apêndice), semelhante ao observado para o sistema com Eu^{3+} . A Tabela 5.2 apresenta os valores de tempos de vida médios calculados através do ajuste das curvas.

Tabela 5.2. Tempos de vida de emissão da matriz CdSiO_3 : dopada com 0,1, 1 e 10% de Pr^{3+} e Tb^{3+} .

Íon dopante	Concentração (%)	τ^* (ms)
Pr^{3+}	0,1	0,37
	1	0,29
	10	0,27
Tb^{3+}	0,1	3,20
	1	3,38
	10	2,95

$$* \tau = (A_1 \times \tau_1^2 + A_2 \times \tau_2^2) / (A_1 \times \tau_1 + A_2 \times \tau_2)$$

Observa-se na Tabela 5.2 que o tempo de vida de luminescência do íon Pr^{3+} é da ordem de 0,37 ms para a concentração de 0,1 %. Este tempo de vida é uma ordem de magnitude maior do relatado por Donegá *et al.* para o nível emissor $^3\text{P}_0$ do íon Pr^{3+} [21]. Ademais, observa-se que o aumento da concentração de 0,1 a 10 % leva à diminuição do tempo de vida de 0,37 para 0,27 ms devido ao aumento de decaimentos não radiativos decorrentes da relaxação cruzada [21].

Para o caso da matriz CdSiO_3 dopada com íons Tb^{3+} , o tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_4$ é de 3,20 ms para a concentração de 0,1 %. O valor do tempo de vida é maior para a concentração igual a 1 % (3,38 ms) e é menor para a concentração de 10 % (2,95 ms) devido a contribuição de decaimentos não radiativos provenientes do efeito da concentração induzindo à supressão de luminescência.

O estudo qualitativo da duração da luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Gd, Pr e Tb) foi realizado através do registro das curvas de decaimento da luminescência persistente monitorando-se a emissão em 437 (Gd^{3+}), 606 (Pr^{3+}) e 544 nm (Tb^{3+}), após cessada a irradiação em 250 nm durante 30 min, a temperatura ambiente.

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ preparados pelos métodos cerâmico dopados com 0,1, 1 e 10 % de Gd^{3+} estão ilustradas na [Figura 5.41](#). Os materiais com concentração 1 e 10 % apresentaram maiores tempos de luminescência persistente em relação àquele com 0,1 % de Gd^{3+} . Este resultado já era esperado pois o aumento da concentração de dopantes leva ao aumento do numero de armadilhas responsáveis pelo armazenamento da energia luminosa, aumentando a duração da luminescência persistente.

Figura 5.41. Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (0,1; 1 e 10 %) registradas em 437 nm, após cessada a irradiação em 250 nm por 30 min (esquerda). Fotografias da luminescência persistente do fósforo com 1 % de Gd^{3+} , após cessada a irradiação em 254 nm (direita).

Quando consideramos a matriz CdSiO_3 dopada com 0,1, 1 e 10 % de íons Pr^{3+} , as curvas de decaimento da luminescência persistente (Figura 5.42) sugerem que o material dopado com 0,1 % de Pr^{3+} apresenta a maior duração da luminescência persistente. Este resultado corrobora com os dados tempo de vida da luminescência (Tabela 5.2) que mostraram que em concentrações acima de 0,1 % ocorre um aumento no decaimento não radiativo, provavelmente devido à processos de relaxação cruzada.

Figura 5.42. Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 1 e 10 % Pr^{3+}) registradas em 606 nm, após cessada a irradiação em 250 nm por 30 min.

As curvas de decaimento da luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (Figura 5.43) indicam que o material com maior duração da luminescência persistente é aquele dopado com 1% de Tb^{3+} , enquanto que o com menor tempo é o com 0,1% de dopante. O aumento do tempo de luminescência persistente com a concentração de 0,1 até 1% era esperado pois o aumento de íons Tb^{3+} aumenta tanto o número de centros emissores como de armadilhas geradas pela compensação de carga. A pequena diminuição do tempo de luminescência persistente com o aumento da concentração de 1 para 10% segue a mesma tendência dos valores de tempo de vida da luminescência (Tabela 5.2) que mostrou o menor

tempo de vida do estado emissor $^5D_4$ para o material dopado com 10%, devido a processos não radiativos.

Figura 5.43. Curvas de decaimento da luminescência persistente dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (0,1; 1 e 10 % Tb^{3+}) registradas em 544 nm, após cessada a irradiação em 250 nm por 30 min (esquerda). Fotografias da luminescência persistente do fósforo com 1 % de Tb^{3+} após cessada a irradiação em 254 nm (direita).

5.3. Estudo de fotoluminescência na região do UV–UV vácuo

Com o objetivo de determinar o *band gap* das matrizes estudadas (BaAl_2O_4 e CdSiO_3), torna-se necessário a análise dos espectros de excitação ou absorção desses materiais na região de energia correspondente. Neste trabalho, foi utilizada a técnica de espectroscopia de excitação na região do UV–UV vácuo. Ademais essa técnica também foi utilizada na determinação da banda da transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) do íon Eu^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 . Previamente a estes experimentos foram registrados os espectros de emissão com a finalidade de selecionar a transição a ser monitorada para obter os espectros de excitação.

5.3.1. Espectroscopia na região do UV–UV vácuo dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

O espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão a 500 °C foi registrado na região de 360 a 630 nm sob excitação com radiação Síncrotron no UV vácuo (92 nm), a 20 K (Figura 5.44). O espectro exibe perfil similar ao do espectro de emissão sob radiação UV convencional (Figura 5.20) com a presença de duas bandas largas centradas em 450 e 515 nm oriundas das transições $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} situado em dois ambientes químicos. O deslocamento das bandas para região de menor energia em comparação com o espectro registrado em 340 nm a 300 K (Figura 5.20) deve-se a esse experimento ser realizado à baixa temperatura (20 K) (Figura 5.44). O campo cristalino aumenta com a contração da matriz devido à diminuição da temperatura. Consequentemente ocorre um aumento no desdobramento dos níveis $4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} devido ao campo cristalino e, portanto o nível $4f^65d^1$ de menor energia se desloca para região de menor comprimento de onda, diminuindo a sua diferença em relação ao nível fundamental $^8S_{7/2}$ [9].

O espectro do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ também exibe uma banda de emissão em 580 nm atribuída à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ do íon Dy^{3+} . Por fim deve-se ressaltar que não foi observada nenhuma banda de emissão larga oriunda dos defeitos gerados pela evaporação do BaO ou pela compensação de carga, indicando que ocorre uma transferência de energia eficiente dos defeitos para o íon Eu^{2+} [5].

Figura 5.44. Espectro de emissão do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão registrado sob radiação Síncrotron em 92 nm a 20 K.

O espectro de excitação na região do UV–UV vácuo do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, preparado pelo método de combustão em 500 °C, foi registrado na região espectral entre 100 e 330 nm com emissão monitorada na transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 ({}^8\text{S}_{7/2})$ em 504 nm, a 10 K para evitar a influência da luminescência persistente (Figura 5.45). O espectro exibe uma banda larga na região entre 210 e 330 nm, atribuída às transições $4f^7 ({}^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^6 5d^1$ do íon Eu^{2+} . Essa banda larga é composta pela sobreposição de várias bandas correspondentes ao desdobramento do nível ${}^2\text{D}$ da configuração $4f^6 5d^1$. Em princípio, cada uma das bandas do ${}^2\text{D}$ deveria ser composta de 7 bandas mais finas [24] devido ao acoplamento da configuração $5d^1$

com os componentes ${}^7F_J$ (J:0-6) da configuração $4f^6$ (10 K), porém para esse material a observação desses desdobramentos em bandas finas é muito difícil devido à grande sobreposição entre as bandas.

Figura 5.45. Espectro de excitação na região do UV–UV vácuo do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de combustão registrado com emissão monitorada em 504 nm a 10 K. A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação na região entre 170 e 210 nm.

Além das transições $4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} , o espectro de excitação (Figura 5.45) também exibe uma borda de absorção em torno de 190 nm (6,5 eV). Esta borda é atribuída à absorção da matriz, correspondendo à diferença de energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução, ou seja, a energia do *band gap*, E_g . Para uma melhor estimativa, a primeira derivada da curva foi plotada (Figura 5.45 inserida) e o seu mínimo fornece um valor de E_g igual a 52576 cm^{-1} (6,52 eV) para o material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Este valor pode estar um pouco subestimado (até 0,5 eV) devido à presença de éxcitons que podem interferir na banda de excitação [10,15] mesmo que não tenham sido observados nesse espectro.

5.3.2. Espectroscopia na região do UV–UV vácuo dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$

Os espectros de emissão da matriz CdSiO_3 dopada com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram registrados na região espectral de 300 a 850 nm, sob excitação com radiação Síncrotron no UV vácuo (90 nm), a 10 e 300 K (Figuras 5.46 e 5.47).

Os espectros de emissão do material dopado com Eu^{3+} registrados a 10 e 300 K (Figura 5.46) apresentam bandas características de transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$) semelhante ao espectro de emissão registrado sob excitação no UV (263 nm) (Figura 5.35). A principal diferença entre o espectro registrado sob excitação no UV convencional e o registrado sob radiação Síncrotron a 10 K é a presença de uma banda larga com máximo em torno de 400 nm. Essa banda pode ser atribuída à emissão de defeitos da matriz já que se encontra em região espectral semelhante à banda de defeitos observada no espectro do $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ (Figura 5.32). O aparecimento dessa banda deve-se ao abaixamento da temperatura para 10 K, já que o espectro registrado sob radiação no UV vácuo a 300 K não apresenta nenhuma banda larga atribuída às transições dos defeitos. Este resultado sugere que a transferência de energia dos defeitos para o íon Eu^{3+} é muito mais eficiente a temperatura ambiente do que a 10 K.

Figura 5.46. Espectros de emissão da matriz CdSiO_3 dopada com Eu^{3+} registrados sob radiação Síncrotron no UV vácuo (90 nm) a 10 e 300 K.

Já para o caso do espectro de emissão do $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (Figura 5.47) observa-se um perfil semelhante ao do espectro sob excitação no UV convencional apresentado na Figura 5.36. Porém, além das bandas oriundas das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, observa-se também uma banda larga na região de 400 nm, que é oriunda da emissão de defeitos que aumenta com a diminuição da temperatura para 10 K. Este efeito é semelhante ao observado para o sistema dopado com íons Eu^{3+} (Figura 5.35), porém o $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ apresenta maior eficiência na transferência de energia dos defeitos para os íons Tb^{3+} a baixa temperatura.

Figura 5.47. Espectro de emissão da matriz CdSiO_3 dopada com Tb^{3+} registrado sob radiação Síncrotron no UV vácuo (90 nm) a 10 K.

Os espectros de excitação dos fósforos $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu e Tb) foram registrados na faixa espectral de 100 a 330 nm a 10 K para evitar a luminescência persistente, com emissão monitorada em 610 (Eu^{3+}) e 545 nm (Tb^{3+}) (Figura 5.48).

No espectro de excitação da matriz dopada com íons Tb^{3+} pode-se observar uma borda em torno de 235 nm (5,28 eV). A borda corresponde à excitação do topo da banda de valência para a base da banda de condução. A estrutura fina perto da borda (na região de maior energia) pode ser devido à presença de éxcitons, que por sua vez são devido aos defeitos gerados tanto pela evaporação de CdO como pela compensação de carga que ocorre na

dopagem da matriz com íons Tb^{3+} . Deve-se frisar também que as bandas características às transições $4f^8(^7F_6) \rightarrow 4f^75d^1$ apresentam-se com baixa intensidade mesmo a 10 K, o que sugere uma fácil delocalização dos elétrons para a banda de condução. Consequentemente, o processo de armazenamento da luminescência persistente via banda de condução é eficiente, devido a banda $4f^75d^1$ encontrar-se sobreposta com a banda de condução da matriz CdSiO_3 .

Figura 5.48. Espectros de excitação na região do UV–UV vácuo da matriz CdSiO_3 dopada com Eu^{3+} e Tb^{3+} registrados com emissão monitorada em 610 (Eu^{3+}) e 545 (Tb^{3+}) nm a 10 K. A figura inserida mostra a 1ª derivada do espectro de excitação do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ na região entre 200 e 260 nm.

O espectro de excitação da matriz CdSiO_3 dopada com Eu^{3+} , apresenta apenas uma banda larga na região entre 230 e 270 nm (5,3 a 4,7 eV) atribuída à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ (Figura 5.48). Deve-se ressaltar a total ausência de excitação do Eu^{3+} via banda de condução da matriz CdSiO_3 (região de 235 nm). Blasse *et al.* [13] descreveu para o sistema CaWO_4 que a delocalização dos elétrons na banda de condução é bloqueada pela criação de um par elétron (no tungstênio) buraco (no oxigênio) decorrente do processo de transferência de carga, similar ao sistema $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$.

5.4. Determinação da posição dos níveis de energia dos íons $TR^{2+/3+}$ no *band gap* das matrizes

Com a finalidade de desenvolver os mecanismos da luminescência persistente dos fósforos $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ e $CdSiO_3:TR^{3+}$ torna-se necessário o estudo da posição dos níveis de energia dos íons terras raras divalentes e trivalentes dentro do *band gap* desses materiais. Para essa determinação foram levadas em conta as bandas de transferência de carga LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}$, assim como as transições intra- e interconfiguracionais dos íons $TR^{2+/3+}$ nos materiais.

5.4.1. Posição dos níveis de energia dos íons TR^{2+} na matriz $BaAl_2O_4$

Como foi observado no espectro de excitação resolvido no tempo do fósforo $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (Figura 5.15) a banda relativa à transição LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}$ encontra-se na região entre 5,6 e 4,1 eV, com máximo em 275 nm. Baseado neste resultado, pode-se estimar a largura da banda de valência e a posição do estado fundamental $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} (Seção 1.2.3) [15,31]. Deve-se ressaltar que a largura da banda LMCT ilustrada na Figura 5.15 é apenas aproximada, uma vez que existe uma diminuição da potência da lâmpada de Xe em regiões de alta energia e uma sobreposição dessa banda com vários picos relativos às transições intraconfiguracionais $^7F_0 \rightarrow ^{2S+1}L_J$ do íon Eu^{3+} . Ademais, devido à dificuldade de atribuir a transição zero-fônon, podem haver alguns erros na determinação da posição com maior exatidão do estado fundamental do íon Eu^{2+} .

Para se determinar a menor energia relativa aos níveis $4f^65d^1$ utiliza-se o espectro de emissão do fósforo $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ registrado a 10 K (Figura 5.44). Esse espectro exibe a banda de emissão relativa à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ com máximo em 515 nm (2,4 eV).

De posse dos dados da energia da transição LMCT do íon Eu^{3+} , da energia do *band gap* da matriz $BaAl_2O_4$ (6,5 eV) determinada no espectro de excitação na região do

UV Vácuo (Figura 5.45) e baseado também na relação entre as energias de transferência de carga dos íons TR^{3+} (Seção 1.2.3, Tabela 1.2) [32], foi determinada a energia dos íons TR^{2+} dentro do *band gap* na matriz BaAl_2O_4 (Figura 5.49).

Figura 5.49. Posição dos níveis fundamentais $4f^n$ e dos primeiros níveis $5d$ dos íons TR^{2+} na matriz BaAl_2O_4 .

Observa-se na Figura 5.49 que a posição do nível fundamental do íon Eu^{2+} encontra-se em alta energia em relação à banda de valência, assim como relatado para a maioria das matrizes [31]. Essa posição permite que ocorra a excitação da luminescência persistente na região do azul, mesmo em materiais com grande *band gap*. Por outro lado, os íons terras raras divalentes La^{2+} , Ce^{2+} , Pr^{2+} , Gd^{2+} e Tb^{2+} encontram-se dentro da banda de condução e, portanto, não são estáveis devido à autoionização, que leva à oxidação $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ [10].

No que diz respeito a atuação dos íons TR^{3+} como armadilhas, Dorenbos [10] reporta que essa atuação dos co-dopantes TR^{3+} está relacionada com a posição do estado fundamental dos íons TR^{2+} correspondentes. Íons como La^{2+} , Ce^{2+} , Gd^{2+} e Tb^{2+} possuem o nível fundamental dentro da BC (Figura 5.49), o que pode explicar que a dopagem com La^{3+} , Ce^{3+} ,

Gd^{3+} e Tb^{3+} não torna a luminescência persistente mais eficiente, corroborando com os dados de termoluminescência (Figura 5.5). Por outro lado, a posição do estado fundamental do íon Tm^{2+} encontra-se muito abaixo em energia em relação a banda de condução, gerando assim armadilhas mais profundas (Figura 5.6). Por fim, a posição do estado fundamental dos íons Dy^{2+} e Nd^{2+} encontra-se próxima à banda de condução, o que pode explicar porque os íons Dy^{3+} e Nd^{3+} são os melhores co-dopantes para prolongar a luminescência persistente do sistema $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, TR^{3+}$ a temperatura ambiente (Figura 5.26).

Também deve-se considerar que a diferença de energia entre a base da banda de condução e a posição dos níveis fundamentais dos íons Nd^{2+} e Dy^{2+} é um pouco menor do que a energia encontrada na deconvolução das curvas TL (Figuras 5.7 e 5.8). Esta pequena diferença pode ser possivelmente devido à imprecisão que geralmente acontece na determinação dos valores das energias da transição LMCT do íon Eu^{3+} e do *band gap* [10,15].

5.4.2. Posição dos níveis de energia dos íons $TR^{2+/3+}$ na matriz $CdSiO_3$

A determinação dos níveis de energia dos íons TR^{2+} na matriz $CdSiO_3$ foi realizada da mesma forma que no caso da matriz $BaAl_2O_4$, baseada na posição do nível de energia do íon Eu^{2+} . Os espectros de excitação na região do UV–UV vácuo para a matriz $CdSiO_3$ dopada com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} forneceram os valores das energias do *band gap* (5,28 eV) e da transição de transferência de carga LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}$ (de 5,3 a 4,7 eV), respectivamente (Figura 5.48). De posse desses dados, determinou-se que o íon Eu^{2+} encontra-se a 4,7 eV acima do topo da banda de valência.

Por outro lado, a determinação da energia dos níveis fundamentais dos íons TR^{3+} torna-se mais complicada por falta mais informações a respeito das transições LMCT $O^{2-}(2p) \rightarrow TR^{IV}$ para a matriz de $CdSiO_3$. Outra possibilidade para determinar a posição desses níveis de energia seria através de experimentos de fotocondutividade que indicariam a

fotoionização de íons como o Ce^{3+} ou Tb^{3+} após a excitação. Estes experimentos não foram realizados e em alguns casos, quando ocorre um eficiente armadilhamento de elétrons (como nos materiais com luminescência persistente), a fotocondutividade não pode ser medida. Portanto, neste trabalho, a determinação dos níveis fundamentais dos íons TR^{3+} foi realizada através de estimativas baseadas nas transições intra- e interconfiguracionais do íon Tb^{3+} dopado em CdSiO_3 .

Sabe-se pelos experimentos de espectroscopia de excitação no UV convencional (Figura 5.30) e na região do UV–UV vácuo (Figura 5.48) que os níveis $4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} encontram-se dentro da banda de condução. Ademais, observou-se luminescência persistente do íon Tb^{3+} sob excitação no nível $^5\text{D}_3$. Por outro lado, experimentos com Laser de Ar^+ provaram que apesar de existir luminescência sob excitação no nível $^5\text{D}_4$ (Figura A.10), não pode ser observada luminescência persistente. Esses resultados indicam que o nível $^5\text{D}_3$ encontra-se dentro da banda de condução, enquanto que o nível $^5\text{D}_4$ está localizado abaixo da banda de condução.

Por fim, deve-se levar em conta que a diferença entre os níveis fundamentais de um mesmo elemento terra rara com diferentes estados de oxidação (ex: Eu^{2+} e Eu^{3+}) é dependente da matriz. Essa energia é consideravelmente alta para o caso dos íons livres (18 eV) mas é reduzida consideravelmente para o íon dopado em matrizes sólidas, sendo >7 eV para fluoretos, entre 6 e 7 eV para óxidos e <6 eV para sulfetos [33,34]. A partir dessas informações, utilizou-se um valor de 6,1 eV para a diferença entre os níveis fundamentais $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} e $^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} . Considerando que a diferença entre os níveis fundamentais dos íons TR^{3+} é independente da matriz hospedeira, como reportado por Dorenbos [31,34], o nível fundamental $^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} localiza-se a 3,5 eV acima do nível fundamental $^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} e, conseqüentemente, a 2,1 eV acima do topo banda de valência (Figura 5.50) [35].

Para se determinar a energia das bandas $4f^{n-1}5d^1$ dos íons TR^{3+} utilizou-se o espectro de excitação do íon Pr^{3+} (Figura 5.28) que apresentou máximo em torno de 3,8 eV. Nesse caso, não foi utilizado o espectro de excitação do fósforo $CdSiO_3:Tb^{3+}$ (Figura 5.30) devido à impurezas de Cd_2SiO_4 que podem dificultar a interpretação mais precisa do espectro.

Figura 5.50. Posição dos níveis $4f^n$ dos íons Eu^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} na matriz $CdSiO_3$ [35].

A partir da determinação da posição dos níveis de energia fundamentais dos íons Eu^{2+} ($^8S_{7/2}$) e Eu^{3+} ($^7F_0$), pode-se encontrar a posição das energias dos níveis fundamentais dos outros íons $TR^{2+/3+}$ na matriz $CdSiO_3$ (Figura 5.51) [31,34]. Deve-se lembrar que os elétrons $4f^n$ dos íons terras raras são blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, evidenciando que não existem grandes deslocamentos dos níveis de energia dos íons TR^{3+} devido ao efeito do campo cristalino [36]. Pode-se então prever com precisão a posição dos níveis de energia excitados dos íons TR^{3+} em relação aos seus níveis fundamentais (Figura 5.51) [37].

Figura 5.51. Posição dos níveis fundamentais $4f^n$ dos íons $TR^{2+/3+}$ e dos primeiros níveis excitados $4f$ e $5d$ dos íons TR^{3+} na matriz $CdSiO_3$.

Observa-se na [Figura 5.51](#) que os níveis $4f^{n-1}5d^1$ dos íons Pr^{3+} e Tb^{3+} encontram-se na banda de condução sugerindo que os elétrons atuam como “carregadores de carga” no mecanismo da luminescência persistente para a matriz $CdSiO_3$ dopada com esses íons. Ademais, deve-se ressaltar que o nível fundamental $^8S_{7/2}$ do íon Eu^{2+} o que poderia levar à autoionização desse íon com transferência do elétron do nível $^8S_{7/2}$ oxidando-o para Eu^{3+} . Esse resultado pode justificar a ausência de íons Eu^{2+} na matriz $CdSiO_3$ observada nas medidas de XANES ([Figura 4.24a](#)).

5.5. Mecanismos da luminescência persistente

Uma das propostas principais deste trabalho é de desenvolver os mecanismos para a luminescência persistente dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$, $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Os mecanismos foram construídos com base nos dados experimentais determinados como: a energia do *band gap* (Figuras 5.45 e 5.48), a posição dos níveis de energia dos íons dopantes e co-dopantes ($\text{TR}^{2+/3+}$) nas matrizes (Figuras 5.49 e 5.51) e a profundidade das armadilhas obtidas pela deconvolução das curvas de emissão termoluminescente (Figuras 5.7 e 5.10). No desenvolvimento dos mecanismos tomou-se como base principal o trabalho reportado por Aitasalo *et al.* [1] para a luminescência persistente de sistemas dopados com íons Eu^{2+} .

5.5.1. Mecanismo da luminescência persistente dos fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$

O mecanismo da luminescência persistente para o sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ encontra-se ilustrado na Figura 5.52 [38]. Deve-se ressaltar que para os diferentes co-dopantes a única diferença no mecanismo é a posição das armadilhas oriundas dos defeitos.

O mecanismo proposto para a luminescência persistente do sistema $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ descreve as seguintes etapas (Figura 5.52): i) Sob irradiação na região do azul-UV, os elétrons são promovidos do nível fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} para os níveis excitados $4\text{f}^65\text{d}^1$ parcialmente sobrepostos com a banda de condução; ii) considerando que existe sobreposição dos níveis 5d com a banda de condução, alguns elétrons podem migrar para a banda de condução. Essa fotoionização pode gerar tanto a espécie Eu^{3+} como o par $\text{Eu}^{2+}-\text{h}^+$; iii) o elétron oriundo da banda de condução é armadilhado nos defeitos e então pode migrar de um defeito para o outro com o ganho ou liberação de energia térmica e iv) o processo reverso da migração do elétron das armadilhas para a banda de condução ocorre com o ganho de energia térmica (kT). Os elétrons podem então se recombinar com o par $\text{Eu}^{2+}-\text{h}^+$

(ou Eu^{3+}) e em seguida decair radiativamente para o nível fundamental $^8\text{S}_{7/2}$, produzindo a luminescência persistente.

Figura 5.52. Mecanismo da luminescência persistente do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [38].

Um dos pontos críticos dos mecanismos propostos para a luminescência persistente do Eu^{2+} é a transferência de carga (elétron) do nível $4f^6 5d^1$ para a banda de condução da matriz: tanto a posição do nível $4f^6 5d^1$ em relação à banda de condução como o tempo de transferência (probabilidade da transição) são importantes no processo. Caso a banda $4f^6 5d^1$ esteja completamente abaixo da banda de condução será necessário o auxílio de energia térmica para que ocorra a fotoionização, o que diminui a eficiência do processo. Por outro lado, caso a banda $4f^6 5d^1$ esteja totalmente sobreposta com a banda de condução ocorre um

aumento dos processos não radiativos diminuindo a eficiência da emissão. Portanto, a posição ideal para a banda $4f^65d^1$ é aquela parcialmente sobreposta com a banda de condução, assim como observado no caso do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (Figura 5.52). No caso do tempo de transferência, deve-se considerar que o tempo de vida da transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ do íon Eu^{2+} , permitida por Laporte, é da ordem de microssegundos. Esse tempo é longo o suficiente para permitir uma transferência eletrônica da banda $4f^65d^1$ para a banda de condução [1], ao contrário do tempo de vida dos íons Ce^{3+} que é curto, da ordem de nanossegundos e, portanto, são poucos os materiais dopados com íons Ce^{3+} que apresentam luminescência persistente.

5.5.2. Mecanismo da luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$

O mecanismo da luminescência persistente para o íon Tb^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 (Figura 5.53) [35] baseia-se no mecanismo proposto para os íons Eu^{2+} [1]. Por exemplo, o mecanismo para o Tb^{3+} também considera que os elétrons são os carregadores de carga, e que estes são armadilhados em defeitos via banda de condução.

Pode-se descrever o mecanismo da seguinte maneira (Figura 5.53): i) A irradiação UV promove os elétrons do nível fundamental $^7F_6$ para os níveis excitados do Tb^{3+} como o $^5D_3$ ou $4f^75d^1$ que se encontram dentro da banda de condução; ii) esses elétrons migram para a banda de condução formando o par $\text{Tb}^{3+}-h^+$, já que não foi identificada a presença de Tb^{IV} nas medidas de XANES (Figura 4.22); iii) o elétron é armadilhado nos defeitos formados pela evaporação do CdO e pela compensação de carga, podendo migrar de um defeito para o outro com ganho ou perda de energia térmica; iv) com o auxílio de energia térmica (kT), o elétron volta para a banda de condução, se recombina com o par $\text{Tb}^{3+}-h^+$ decaindo de forma radiativa para os níveis $^7F_{6-0}$, gerando a luminescência persistente de coloração verde. Vale ressaltar que o mecanismo proposto nesta tese foi o primeiro mecanismo quantitativo para o fenômeno da luminescência persistente de íons Tb^{3+} [35].

Figura 5.53. Mecanismo da luminescência persistente do Tb^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 [35].

Apesar de apresentarem características em comum, existem alguns pontos onde os mecanismos da luminescência persistente dos íons Eu^{2+} (Figura 5.52) e Tb^{3+} (Figura 5.53) diferem. Primeiramente, os materiais dopados com Eu^{2+} normalmente necessitam da presença de co-dopantes TR^{3+} para a criação de defeitos no material por compensação de cargas. Por outro lado, nos materiais dopados com íon térbio trivalente, os íons Tb^{3+} atuam tanto como centro emissor como gerador de defeitos, não sendo necessário a co-dopagem desses sistemas.

Outra diferença entre a luminescência persistente dos íons Eu^{2+} e dos íons Tb^{3+} é a natureza das transições envolvidas. Enquanto que no caso do Eu^{2+} , a emissão é oriunda das transições interconfiguracionais $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$, para os íons Tb^{3+} a emissão é oriunda das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$. As transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} são proibidas pela

regra de Laporte e possuem um tempo de vida de pelo menos três ordens de magnitude maior do que as transições $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} . Este tempo de vida mais longo torna a migração do elétron dos níveis excitados do Tb^{3+} para a banda de condução mais provável do que no caso dos íons Eu^{2+} .

Por fim, deve-se considerar que para ocorrer o fenômeno da luminescência persistente dos íons Tb^{3+} , este deve estar situado em uma matriz com *band gap* menor do que no caso dos íons Eu^{2+} , já que o nível fundamental $^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} encontra-se mais distante da banda de condução da matriz do que o nível fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ do íon Eu^{2+} .

5.5.3. Mecanismo da luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Para a luminescência persistente do íon Pr^{3+} foi proposto um mecanismo por Boutinaud *et al.* [39,40] para os sistemas $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ e $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ que considerou que a luminescência persistente dos íons Pr^{3+} advém da transferência de carga de intervalência (*Intervalence Charge Transfer* - IVCT). Diferentemente, para o fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ estudado neste trabalho, o mecanismo via IVCT é improvável pois, em primeiro lugar, o silício da matriz de silicato de cádmio não pode admitir outro estado de oxidação que não seja tetravalente. Além do mais, os dados de XANES mostraram que não existem íons Pr^{IV} nesse material (Figura 4.23). Portanto, desenvolveu-se um novo mecanismo para a luminescência persistente do íon Pr^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 (Figura 5.54).

O mecanismo proposto para a luminescência persistente do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Figura 5.54) é semelhante ao apresentado para os íons Tb^{3+} dopados na mesma matriz (Figura 5.53). Considera-se no mecanismo para o íon Pr^{3+} que: i) sob irradiação UV os elétrons são excitados do nível fundamental $^3\text{H}_4$ do Pr^{3+} para os níveis excitados $4f^1 5d^1$; ii) alguns elétrons migram para a banda de condução formando o par $\text{Pr}^{3+}-\text{h}^+$; iii) os elétrons são armadilhados nos defeitos e iv) os elétrons voltam para a banda de condução com o auxílio de

energia térmica recombinando com o par $\text{Pr}^{3+}-\text{h}^+$, decaem não radiativamente para os níveis emissores $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$ que decaem radiativamente gerando a luminescência persistente vermelha.

Figura 5.54. Mecanismo da luminescência persistente do Pr^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 .

A principal diferença do mecanismo da luminescência persistente do Pr^{3+} dopado na matriz CdSiO_3 em comparação ao íon Tb^{3+} é que no caso do Pr^{3+} não é observada luminescência persistente sob excitação nas transições intraconfiguracionais do íon Pr^{3+} , já que todos os seus principais níveis excitados $^{2S+1}\text{L}_J$ (exceção ao nível $^1\text{P}_0$) encontram-se abaixo da banda de condução e, portanto, os elétrons não podem migrar desses níveis para a banda de condução, indicando que a excitação deve ocorrer via transições interconfiguracionais $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$.

Referências

- [1] AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.10, p.4589-4598, 2006.
- [2] BRITO, H.F.; HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; NOVÁK, P.; RODRIGUES, L.C.V. Optical energy storage properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.105, n.2, p.657-662, 2011.
- [3] MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*, Nova Iorque: Cambridge, 1985, 376p.
- [4] SUNTA, C.M.; AYTA, W.E.F; CHUBACI J.F.D; WATANABE S. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence - II. Non-first order kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.38, n.1, p.95-102, 2005.
- [5] RODRIGUES, L.C.V.; Stefani, R.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Lastusaari, M.; Laamanen, T.; Malkamäki, M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v.183, n.10, p.2365-2371, 2010.
- [6] CHUNG, K.S.; CHOE, H.S.; LEE, J.I.; KIM, J.L.; CHANG, S.Y. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiat. Prot. Dosim.* v.115, n.1-4, p.345-349, 2005.
- [7] CHUNG, K.S. *TL Glow Curve Analyzer v.1.0.3*. Coréia do Sul: Korea Atomic Energy Research Institute e Gyeongsang National University, 2008.

- [8] LAAMANEN, T. *Defects in persistent luminescence materials*. Turku, 2011. 63p. Tese de Doutorado - Department of Chemistry - University of Turku.
- [9] BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NOVÁK, P.; RODRIGUES, L.C.V.; STEFANI, R. DFT and synchrotron radiation study of Eu^{2+} doped BaAl_2O_4 . *Optical Materials Express*, v.2, n.4. p.420-431, 2012.
- [10] DORENBOS, P. Mechanism of persistent luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$; Dy^{3+} . *Physica Status Solidi (b)*, v.242, n.1, p.R7-R9, 2005.
- [11] DENT GLASSER, L.S.; GLASSER F. P. The preparation and crystal data of the cadmium silicates CdSiO_3 , Cd_2SiO_4 and Cd_3SiO_5 . *Inorganic Chemistry*, v.3, n.9, p.1228-1230, 1964.
- [12] TROJAN-PIEGZA, J.; NIITTYKOSKI, J.; HÖLSÄ, J.; ZYCH, E. Thermoluminescence and kinetics of persistent luminescence of vacuum-sintered Tb^{3+} -doped and $\text{Tb}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$ -codoped Lu_2O_3 materials. *Chemistry of Materials*, v.20, n.6, p.2252-2261, 2008.
- [13] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Heidelberg: Springer Verlag, 1994, 232p.
- [14] DORENBOS, P. Energy of the first $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, v.104, n.4, p.239-260, 2003.
- [15] DORENBOS, P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *Journal of Luminescence*, v.111, n.1/2, p.89-104, 2005.
- [16] KARBOWIAK, M.; ZYCH, E.; HÖLSÄ, J. Crystal-field analysis of Eu^{3+} in Lu_2O_3 . *Journal of Physics - Condensed Matter*, v.15, n.13, p.2169-2181, 2003.
- [17] POELMAN, D.; SMET, P.F. Photometry in the dark: time dependent visibility of low intensity light sources. *Optics Express*, v.18, n.25, p.26293-26299, 2010.
- [18] BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NOVÁK, P.; RODRIGUES, L.C.V.; STEFANI, R. DFT and

- synchrotron radiation study of Eu^{2+} doped BaAl_2O_4 . *Optical Materials Express*, v.2, n.4. p.420-431, 2012.
- [19] LOURENÇO, A.V.S.; RODRIGUES, L.C.V.; KODAIRA, C.A.; STEFANI, R.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J. Persistent luminescence $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor encapsulated in silica: water resistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 11, ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 8, Rio de Janeiro, 2009, **Abstract**. Rio de Janeiro: Sociedade brasileira de pesquisa em materiais, 2009, res. BB556.
- [20] FUJII, T.; KODAIRA, K.; KAWAUCHI, O.; TANAKA, N.; YAMASHITA, H.; ANPO, M. Photochromic behavior in the fluorescence spectra of 9-anthrol encapsulated in Si–Al glasses prepared by the sol–gel method. *Journal of Physical Chemistry B*, v.101, n.50, p.10631-10637, 1997.
- [21] DONEGÁ, C. M.; DIRKSEN, G. J.; FOLKERTS, H. F.; MEIJERINK, A.; BLASSE, G. The vibronic spectroscopy and luminescence concentration quenching of the Pr^{3+} ion in La_2O_3 , LaOF and LiYF_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.56, n.2, p.267-276, 1995.
- [22] TOMIKI, T.; AKAMINE, H.; GUSHIKEN, M.; KINJOH, Y.; MIYAZATO, M.; MIYAZATO, T.; TOYOKAWA, N.; HIRAOKA, M.; HIRATA, N.; GANAHA, Y.; FUTEMMA, T. Ce^{3+} centres in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) single crystals. *Journal of The Physical Society of Japan*, v.60, n.7, p.2437-2445, 1991.
- [23] HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.-J.; PORCHER, P.; BRITO, H. F. Análise paramétrica dos níveis de energia do íon Tb^{3+} no composto TbOCl . *Química Nova*, v.19, n.3, p.237-241, 1996.
- [24] VAN HAECKE, J. E.; SMET, P. F.; POELMAN, D. Luminescent characterization of $\text{CaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ powder. *Journal of Luminescence*, v.126, n.2, p.508-514, 2007.

- [25] BRITO, H. F.; LIU, G. K. Crystal field influence on the $^8S_{7/2}$ ground state splitting of Bk^{4+} in CeF_4 . *Journal of Chemical Physics*, v.112, n.9, p.4334-4341, 2000.
- [26] LEI, B.; LIU, Y.; YE, Z.; SHI, C. Novel indigo light emitting long-lasting phosphors $CdSiO_3:RE^{3+}$ (RE = Y, La, Gd, Lu). *Chemistry Letters*, v.32, n.10, p.904-905, 2003.
- [27] LIU, Y.; KUANG, J.; LEI, B.; SHI, C. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors. *Journal of Materials Chemistry*, v.15, n.37, p.4025-4031, 2005.
- [28] LIU, Y.; LEI, B.; SHI, C. Luminescent properties of a white afterglow phosphor $CdSiO_3:Dy^{3+}$. *Chemistry of Materials*, v.17, n.8, p.2108-2113, 2005.
- [29] LEI, B.; LIU, Y.; LIU, J.; YE, Z.; SHI, C. Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm^{3+} -doped $CdSiO_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, v.177, n.4/5, p.1333-1337, 2004.
- [30] BRITO, H. B.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L. C. V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.371-381, 2012.
- [31] DORENBOS, P. Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *Journal of Luminescence*, v.108, n.1/4, p.301-305, 2004.
- [32] DORENBOS, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.15, n.49, p.8417-8434, 2003.
- [33] DORENBOS, P. Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena. *Journal of Alloys and Compounds*, v.488, n.2, p.568-573, 2009.
- [34] DORENBOS, P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies. *Physical Review B*, v.85, n.16, p.165107, 2012.
- [35] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NUNES, L.A.O. Discovery of the persistent

- luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry C*, v.116, n.20, p.11232-11240, 2012.
- [36] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Review*, v.196, n.1, p.165–195, 2000.
- [37] HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.J. Analysis of the $4f^N$ energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl . *Journal of Luminescence*, v.69, n.5/6, p.311-317, 1996.
- [38] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.382-390, 2012.
- [39] BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; CAVALLI, E.; BETTINELLI, M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr^{3+} -doped compounds. *Journal of Luminescence*, v.122/123, sp. iss., p.430-433, 2007.
- [40] BOUTINAUD, P.; SAKAKHA, L.; CAVALLI, E.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P.; MAHIOU, R. About red afterglow in Pr^{3+} doped titanate perovskites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.42, n.4, p.045106, 2009.

Capítulo 6

Conclusão e perspectivas

---

6. Conclusão

Os materiais com luminescência persistente foram preparados com sucesso pelos métodos cerâmico ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$) e de combustão ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$). Os fósforos preparados pelo método de combustão apresentaram menor tamanho de cristalito do que os materiais preparados pelo método cerâmico devido à maior velocidade de reação que evitou o crescimento dos cristais. A redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ocorreu sem a necessidade do uso de atmosfera redutora, devido à compensação de cargas.

A estrutura cristalina da matriz CdSiO_3 apresentou um sítio capaz de acomodar um íon óxido intersticial necessário na compensação de cargas devido a dopagem de íons TR^{3+} nos sítios de Cd^{2+} . Isto permitiu a formação de *clusters* de defeitos que são responsáveis pela supressão de algumas transições $4f^2$ do íon Pr^{3+} por meio de relaxação cruzada.

Os dados de XANES do material $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ mostraram uma predominância de Eu^{3+} em relação aos íons Eu^{2+} que pode ser devido ao fenômeno da luminescência persistente ou à oxidação $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ pelos raios X. Os íons co-dopantes apresentaram apenas o estado de oxidação trivalente TR^{3+} , (exceção do $\text{Ce}^{3+/IV}$). A ausência das espécies TR^{2+} indicou que a atuação dos co-dopantes como defeitos ocorre via formação do par $\text{TR}^{3+}-e^-$ e não via formação de íons TR^{2+} . Por outro lado, nos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ foi observada apenas íons TR^{3+} , evidenciando que na luminescência persistente dos íons Pr^{3+} e Tb^{3+} devem ser formados os pares $\text{TR}^{3+}-h^+$, ao invés de TR^{IV} .

As curvas de termoluminescência e de tempo de luminescência persistente evidenciaram que os fósforos $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ (TR: Dy^{3+} e Nd^{3+}), preparados pelo método de combustão, foram os que apresentaram maior luminescência persistente. Os dados de emissão TL do sistema $\text{CdSiO}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) mostraram estruturas de defeitos perto da ideal para a luminescência persistente a temperatura ambiente.

Os dados de fotoluminescência dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{TR}^{3+}$ indicaram a presença de uma banda de emissão verde intensa, atribuída à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do íon Eu^{2+} . Observou-se também uma banda de emissão de baixa intensidade devido ao ataque da umidade do ar, sendo que esta não contribui para a luminescência persistente.

Os materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$ apresentaram luminescência persistente azul constituída de uma banda de emissão larga oriunda de defeitos. Essa banda não foi observada nos sistemas dopados com Pr^{3+} e Tb^{3+} , que apresentaram luminescência persistente atribuída apenas a suas transições intraconfiguracionais, indicando uma transferência eficiente de energia dos defeitos para os íons Pr^{3+} e Tb^{3+} .

Os experimentos de espectroscopia na região do UV–UV vácuo permitiram a determinação dos *band gaps* das matrizes BaAl_2O_4 e CdSiO_3 , sendo que a ultima apresentou um menor valor de *band gap* necessário para a obtenção da luminescência persistente dos íons Pr^{3+} e Tb^{3+} . A ausência da excitação da matriz do íon Eu^{3+} dopado em CdSiO_3 indica a formação de um par elétron-buraco pela LMCT, que bloqueia a formação de um par correspondente envolvendo as bandas de valência e de condução.

Por fim, os mecanismos para a luminescência persistente dos íons Eu^{2+} dopado na matriz BaAl_2O_4 , Tb^{3+} e Pr^{3+} na CdSiO_3 foram desenvolvidos baseados na posição dos níveis de energia dentro do *band gap*. Os mecanismos consideram que após a excitação dos íons Eu^{2+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} para os níveis excitados, os elétrons migram para a banda de condução formando as espécies Eu^{3+} (ou $\text{Eu}^{2+}-h^+$), $\text{Tb}^{3+}-h^+$ e $\text{Pr}^{3+}-h^+$. Os elétrons são armadilhados nos defeitos criados pela evaporação de óxidos metálicos e compensação de carga. A energia térmica do ambiente promove os elétrons de volta para os íons excitados via banda de condução. O decaimento radiativo para o estado fundamental gera a luminescência persistente.

6.1. Perspectivas

- Desenvolver o mecanismo da luminescência persistente oriunda de defeitos como observado no fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Gd}^{3+}$.
- Desenvolver os mecanismos da luminescência persistente para os íons Sm^{3+} e Dy^{3+} dopados na matriz CdSiO_3 que também apresentam luminescência persistente oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^n$.
- Preparar novos fósforos que apresentem o fenômeno de luminescência persistente.
- Estudar a luminescência persistente de outros sistemas contendo íons terras raras trivalentes e verificar a aplicabilidade dos mecanismos desenvolvidos neste trabalho.
- Estudar a aplicação dos fósforos desenvolvidos neste trabalho como marcadores ópticos para aplicações biológicas.
- Realizar um estágio de pós-doutoramento sob a supervisão do Prof. Dr. Jorma Hölsä na Universidade de Turku a partir de Agosto de 2012, fortalecendo o vínculo estabelecido entre os grupos dos professores Jorma Hölsä e Hermi Brito.

Apêndice

Figura A.1. Difratomogramas de raios X dos materiais $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (TR: Pr, Sm, Gd, Er, e Yb) preparados pelo método de combustão a 500 °C.

Figura A.2. Difratomogramas de raios X dos materiais $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (% Eu^{3+} : 0; e 1).

Figura A.3. Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1%), registrado a 77 K sob excitação em 393 nm com emissão monitorada em 613 nm.

Figura A.4. Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (0,1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 606 nm.

Figura A.5. Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 606 nm.

Figura A.6. Curva de decaimento da luminescência do fósforo CdSiO₃:Pr³⁺ (10%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 606 nm.

Figura A.7. Curva de decaimento da luminescência do fósforo CdSiO₃:Tb³⁺ (0,1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 545 nm.

Figura A.8. Curva de decaimento da luminescência do fósforo CdSiO₃:Tb³⁺ (1%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 545 nm.

Figura A.9. Curva de decaimento da luminescência do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ (10%), registrado a 77 K sob excitação em 250 nm com emissão monitorada em 545 nm.

Figura A.10 Espectro de emissão do fósforo $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ sob excitação na transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ em 488 nm utilizando Laser de Ar^+ a 300 K.

Anexo

Súmula Curricular

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

Local e data de nascimento: Rio de Janeiro, 10 de Abril de 1985

2. EDUCAÇÃO

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2003.

Bacharelado e Licenciatura em Química

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, Março 2007 – Fevereiro 2012.

Estágio na Universidade de Turku, Finlândia, Março – Junho 2009.

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

QFL 2143 Química dos Elementos: 2º semestre de 2007 e 2º semestre de 2008;

QFL 2142 Fundamentos de Química - Transformações: 1º semestre de 2008 e 1º semestre de 2011;

QFL 2141 Fundamentos de Química - Estrutura: 1º semestre de 2010 1º semestre de 2011 e

QFL 2145 Química de Coordenação 2º semestre de 2010.

4.PUBLICAÇÕES

Artigos Completos em Periódicos

1. **RODRIGUES, L.C.V.**; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; NUNES, L.A.O. Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3\text{:Tb}^{3+}$. *Journal of Physical Chemistry C*, v.116, n.20, p.11232-11240, 2012.
2. BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; **RODRIGUES L.C.V.** Persistent luminescence fading in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials: a thermoluminescence study. *Optical Materials Express*, v.2, n.3, p.287-293, 2012.
3. CARVALHO, J.M.; **RODRIGUES, L.C.V.**; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; NUNES, L.A.O.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . *Optical Materials Express*, v.2, n.3, p.331-340, 2012.
4. BRITO, H.B.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; **RODRIGUES, L.C.V.** Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.371-381, 2012.
5. **RODRIGUES, L.C.V.**; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.382-390, 2012.
6. BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NOVÁK, P.; **RODRIGUES, L.C.V.**; STEFANI, R. DFT and synchrotron radiation study of Eu^{2+} doped BaAl_2O_4 . *Optical Materials Express*, v.2, n.4, p.420-431, 2012.

7. SOUZA, A.P.; **RODRIGUES, L.C.V.**; BRITO, H.F.; ALVES, S.; MALTA, O.L.; Novel europium and gadolinium complexes with methaneseleninate as ligand: Synthesis, characterization and spectroscopic study. *Inorganic Chemistry Communications*, v.15, p.97-101, 2012.
8. BRITO, H.F.; HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; NOVÁK, P.; **RODRIGUES, L.C.V.** Optical energy storage properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ persistent luminescence materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.105, n.2, p.657-662, 2011.
9. **RODRIGUES, L.C.V.**; Stefani, R.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Lastusaari, M.; Laamanen, T.; Malkamäki, M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v.183, n.10, p.2365-2371, 2010.
10. SOUZA, A.P.; **RODRIGUES, L.C.V.**; BRITO, H.F.; ALVES, S.; MALTA, O.L. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. *Journal of Luminescence* v.130, n.1, p.181-189, 2010.
11. STEFANI, R.; **RODRIGUES, L.C.V.**; CARVALHO, C.A.A.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; LASTUSAARI, M.; HÖLSÄ, J. Persistent luminescence of Eu^{2+} and Dy^{3+} doped barium aluminate ($\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) materials. *Optical Materials*, v.31, n.12, p.1815-1818, 2009.