

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFOROS A BASE DE SILICATOS
DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DOPADOS COM EURÓPIO E DISPRÓSIO.**

Agatha Matos Misso

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.**

Orientadora:

Profa. Dra. Chieko Yamagata

São Paulo

2016

“Você ama a vida?

Então não desperdice o tempo,

Porque é desse material que a
vida é feita.”

Benjamin Franklin

Dedico este trabalho aos meus pais: Marcello (in memoriam) e Jurema; aos meus tios; e minhas avós Elisabeth e Josefina, por tudo que significam e pelos valores e sabedoria que me ensinaram.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e determinação para concluir esse trabalho.

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

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), ao centro de ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) e a Universidade de São Paulo (USP), pela infraestrutura e oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais Marcello (in memoriam) e Jurema pelo amor incondicional, apoio, carinho, paciência e dedicação pois não teria chegado onde cheguei sem eles, minha eterna gratidão.

As minhas avós Josefina e Elisabeth por tudo que significam para mim e por toda a dedicação e amor.

A meu querido namorado João Pedro pela amizade, conselhos, paciência, companherismo, apoio e amor.

As minhas irmãs Flávia e Raíssa pelo carinho amizade e incentivo e aos meus tios Emanuel (in memoriam), Toninho e Juscelino pela amizade.

A Dra. Chieko Yamagata pelos ensinamentos, incentivo, amizade e compreensão, o meu respeito, reconhecimento e gratidão.

Aos professores Dr. Hermi Felinto Brito, e Dra. Maria Claudia Felinto pela oportunidade de poder estudar a luminescência e realizar esse trabalho.

Ao Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues pela ajuda e colaboração desse trabalho e aos colegas Ian e Ivan do IQ-USP-B8T pela ajuda e contribuição nas análises.

Ao CCTM, em especial Dr. Walter Kenji Yoshito pela ajuda no laboratório e Celso Vieira Morais pelo excelente trabalho nas análises.

Aos amigos Fernando Santos, Adriano Zambel, Caroline Gugliotti, René de Oliveira, Ana Carolina Fonseca, Mariana Araújo, Viviane Santos, Anelyse Arata, Marcello Ferrari, Bruno Cartapatti e Dara Yajna pela ajuda, apoio e confiança nesta jornada.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFOROS A BASE DE SILICATOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DOPADOS COM EURÓPIO E DISPRÓSIO.

Agatha Matos Misso

Resumo

Fósforos a base de silicatos de Ca e Mg foram preparados pelo método sol-gel combinado com o processo de sais fundidos. O gel de sílica foi obtido a partir da solução de Na_2SiO_3 usando soluções de cloretos de európio, disprósio, cálcio e magnésio. Assim, estes cloretos foram homogeneamente distribuídos no gel. O gel obtido foi seco e tratado termicamente a 900°C por 1h para permitir a fusão dos sais presentes. Em seguida o material foi lavado com água até teste negativo para íons Cl^- e seco em estufa a 80°C . A redução do európio para Eu^{2+} foi realizada em um forno sob atmosfera de 5% de H_2 e 95% de Ar a 900°C por 3h para obter os fósforos de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$. Nos difratogramas de DRX das amostras, a diopsita foi identificada como fase cristalina principal e quartzo, como a secundária. Micrografias obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura), das amostras, mostraram morfologia acicular, esférica, folhas e bastonetes das partículas e dos aglomerados. Curva de análise térmica (TGA-DTGA) revelou que a temperatura de cristalização do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ é próxima de 765°C . Estudos de espectroscopia de fotoluminescência foram baseados nas transições interconfiguracionais $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$ do íon Eu^{2+} . O espectro de excitação apresentou banda larga relativa à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ na região de 250 nm e bandas finas oriundas das transições $4f \rightarrow 4f$ do íon Eu^{3+} , mostrando a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 393 nm quando a emissão é monitorada em 583,5 nm. E o espectro de emissão com excitação monitorada em 393 nm apresentou picos finos entre 570 e 750 nm característicos das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 5$) do íon Eu^{3+} , indicando que o íon Eu^{3+} se encontra em um sítio com centro de inversão. Os resultados obtidos indicam que o método desenvolvido é viável na síntese de fósforos, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ como foi proposto.

Palavras-chave: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, diopsita, fósforos, síntese, sol-gel.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORS BASED ON CALCIUM AND MAGNESIUM SILICATES DOPED WITH EUROPIUM AND DYSPROSIUM

Agatha Matos Misso

Abstract

Ca and Mg silicates based phosphors were prepared by sol-gel method combined with the molten salts process. The gel of silica was obtained from Na_2SiO_3 solution by using europium, dysprosium, calcium and magnesium chloride solutions. Therefore, those chlorides were homogeneously dispersed into the gel. The obtained gel was dried and heat treated to 900°C for 1h to allow the fusion of the present salts. Then it was water washed until negative test for Cl^- , and dried. The reduction of the europium to Eu^{2+} was performed under atmosphere of 5% of H_2 and 95% of Ar to 900°C for 3h, to reach $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ phosphors. Diopside was identified as main crystalline phase and quartz, as secondary phase from XRD (X-ray diffraction) patterns. SEM (scanning electron microscopy) micrographs, of the samples showed needles, spheres, leaves and rods of particles and agglomerates. Thermal analysis (TGA-DTGA) curves revealed that the crystallization temperature of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ lies around 765°C . Photoluminescence spectroscopy of the phosphors was studied based on interconfigurational $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$ transition of Eu^{2+} ion. The spectra of excitation showed $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$ transition of Eu^{2+} ion broad band, related to the ligand to metal charge transfer transition (LMCT) $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ in the 250 nm region, when the emission is monitored at 583,5 nm. It also presents the $4f \leftrightarrow 4f$ transitions of Eu^{3+} ion bands, showing the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition at 393 nm. From emission spectra with excitation monitored at 393 nm, it can be observed fine peaks between 570 and 750 nm which are characteristics of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 5$) transition of Eu^{3+} ion, indicating that the Eu^{3+} ion occupies a site with center of inversion. Finally, the obtained results indicate that the developed method is suitable to synthesize $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ phosphors, as it has been proposed.

Key-words: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, diopside, phosphors, synthesis, sol-gel.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	I
LISTA DE FIGURAS	II
I - INTRODUÇÃO.....	1
II - OBJETIVOS	3
III - REVISÃO DA LITERATURA	4
III.1- Materiais Luminescentes.....	4
III.2 – Silicatos de cálcio e magnésio dopados com európio divalente	6
III. 3- Métodos de obtenção de fósforos	8
III.4 - Método sol gel combinado ao de sais fundidos para síntese de CMS:Eu	11
III. 5 – Terras raras.....	13
III. 6- Transições intraconfiguracionais $4f \leftrightarrow 4f$	15
III. 7 - Regra da seleção de Laporte e Judd Ofelt	17
III.7.1 Regra da seleção de spin.....	17
III.7.2 Regra de seleção de Laporte	17
III. 8 – Bandas de transferência de carga	18
III. 9 - Transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$	19
III. 10- Luminescência persistente	20
IV – MATERIAIS E MÉTODOS	27
IV.1- Método de Preparação	27
IV.1.1- Materiais de Partida	27
IV.2- Preparação de soluções	28
IV.2.1- Solução de Na_2SiO_3	28
IV.2.2- Solução de cloretos de Ca, Mg, Eu e Dy	28
IV.3 - Síntese dos materiais	28
IV.3.2 - Método de sol-gel combinado ao de sais fundidos ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$)	28
IV.3.3 - Método sol-gel combinado com sais fundidos ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$).....	31
IV.5 - Caracterização dos materiais obtidos	32
IV.5.1 - Análise térmogravimétrica e termodiferencial (ATG-ATD).....	32
IV.5.2 - Difração de raios X (DRX)	32
IV.5.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33

IV.5.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	33
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
V.5.1 - ATG-ATD da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$	34
V.5.2 - Difração de raios X da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$	35
V.5.3 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$	37
V.5.4 - Espectroscopia de fotoluminescência da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$	39
VI - Resultados do fósforo $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	46
VI. 1 - Difração de raios – X da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	46
VI. 2 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	47
VI. 3 - Espectroscopia de fotoluminescência da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$	50
VI - CONCLUSÕES	55
VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE TABELAS

Página

TABELA 1. Configurações eletrônicas dos elementos terras-raras.....	15
TABELA 2 Luminescência característica das transições $^5D_0 - ^7F_J$ para complexos de Eu^{3+} DE = Dipolo Elétrico ; DM = Dipolo Magnético.....	18
TABELA 3 - Fósforos luminescente persistentes de silicatos dopados com $Eu^{2+/3+}$ (STE = Self-trapped exciton). (" $>>$ " = transferência eficiente de energia e " $>$ " = transferência de energia parcial).....	23
TABELA 4 – Materiais de partida de reagentes químicos e suas procedências.....	27
TABELA 5 – Relação das amostras preparadas pelo método de sais fundidos de $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+/3+}$	29
TABELA 6 – Relação das amostras preparadas pelo método sol-gel combinado ao de sais fundidos do $CaMgSi_2O_6:Eu^{2+}:Dy^{3+}$	31

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA III.1 – Esquema de emissão de um íon ativador em uma matriz (a) sem íon sensibilizador e (b) com íon sensibilizador.....	6
FIGURAIII.2 - Nomenclatura das piroxenas de cálcio, magnésio e ferro.....	7
FIGURA III.3 - Esquema da reação de hidrólise a partir do Na_2SiO_3	12
FIGURA III.4 - Esquema da reação de hidrólise a partir do Na_2SiO_3 formando a ligação Si-O-Si.	12
FIGURA III. 6 - Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{2+}	20
FIGURA III. 7 - Esquema da luminescência persistente do fósforo dopado com Eu^{2+}	22
FIGURA III. 8 - Número de conhecidos compostos de luminescência persistente usado como íons ativadores.....	25
FIGURA III. 9 - Número de matrizes onde a luminescência persistente foi relatada [79].	26
FIGURA IV.1 - Fluxograma da obtenção do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ - método de sol-gel combinado com sais fundidos.	30
FIGURA V.1 - Curvas de ATG e ATD do pó seco da amostra CMS:Eu – 10.	34
FIGURA V.2 Difratoograma de raios – X da amostra CMS:Eu-03.	35
FIGURA V.3 Difratoogramas de raios- X das amostras: CMS-04; CMS-06, CMS-08 e CMS-10.....	36
FIGURA V.4 - Micrografia obtida por MEV da amostra CMS:Eu-03.....	37
FIGURA V.5 Micrografias das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ com variação de Eu_2O_3 ; a) 0,04; b) 0,06; 0,08 e d) 0,10 mol %.	38
FIGURA V.6 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com excitação monitorada em 393 nm.	40
FIGURA V.7 - Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com emissão monitorada em 583,5 nm.....	40
FIGURA V.8 Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com excitação monitorada em 345 nm.	41
FIGURA V.9 Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com emissão monitorada em 448 nm.	41

FIGURA V.10 - Espectros de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com excitação monitorada em 350 nm.....	42
FIGURA V. 11 Espectros de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com excitação monitorada em 267 nm.....	43
FIGURA V. 12 - Espectros de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com emissão monitorada em 450 nm.	43
FIGURA V. 13 - Espectros de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+/3+}$ registrados com emissão monitorada em 582,7 nm.....	44
FIGURA V. 14 - Espectros de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com emissão monitorada em 582,7 nm com ampliação entre 200 - 300 nm.....	45
FIGURA VI.1 - Difratoograma das amostras CMS:Eu:Dy – 1:1 e CMS:Eu:Dy – 1:2 reduzidas a 900°C por 3h em atmosfera controlada de H_2/Ar_2	46
FIGURA VI. 2 - Micrografia obtida por MEV da amostra CMS:Eu:Dy – 1:1.	47
FIGURA VI. 3 - Micrografia obtida por MEV da amostra CMS:Eu:Dy – 1:2	48
FIGURA VI. 4 Micrografia por EDS da amostra CMS:Eu:Dy – 1:1	49
FIGURA VI.5 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com excitação monitorada em 393 nm.....	50
FIGURA VI.6 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1) e espectro do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ sem a presença de Dy, com excitação monitorada em 393 nm....	51
FIGURA VI. 7 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com excitação monitorada em 345 nm.	52
FIGURA VI. 8 - Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com emissão monitorada em 583,5 nm.	53
FIGURA VI. 9 - Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com emissão monitorada em 448 nm.....	54

I - INTRODUÇÃO

Materiais fotoluminescentes, também os chamados de fósforos têm sido amplamente estudados devido o vasto campo de aplicações destes materiais [1,2], onde pode-se citar displays de informação [3], iluminação [4], monitores de raios-X [5], tubos de raios catódicos [6], exposição fluorescente a vácuo [7], dispositivo de plasma e dispositivos de *LEDs* (*light emitting diodes*) [8]. O desenvolvimento de materiais LEDs emissores de luz branca ofereceu uma grande oportunidade de economia de energia, pela substituição da tradicional fonte incandescente e fluorescente, pois essas lâmpadas convencionais dependem de descarga de calor ou de gases. A área de aplicação de LEDs vem crescendo rapidamente, não só por um menor consumo de energia, mas também pelo maior tempo de vida e menor tamanho das lâmpadas. A alta eficiência destes materiais reduz o consumo de energia, o que poderá também diminuir substancialmente a emissão de carbono quando abastecidos por geradores à base de combustíveis fósseis.

Os fósforos são sólidos que convertem certo tipo de energia em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho e são essenciais para gerar luz branca em LEDs. Um exemplo de LED para gerar luz branca, é aquele obtido pela combinação do LED azul GaN com o fósforo amarelo YAG:Ce³⁺ (Y_{2,94}Ce_{0,06}Al₅O₁₂) [9,10]. Geralmente, estes materiais fósforos são constituídos de uma matriz hospedeira (*host*), tais como, óxidos, sulfetos, vanadatos, oxissulfetos de metais e etc, com um íon ativador incorporado a essa matriz chamado de dopante. Entre os muitos materiais utilizados como "*host*" para fósforo inorgânico, os silicatos desempenham um papel importante; devido a sua ampla diversidade química e estrutural, banda de absorção larga e emissão [11], cor de emissão sintonizável, baixo custo e excelentes propriedades de estabilidade química e térmica [12,13]. A partir dos primeiros estudos de materiais fósforos, iniciados na década de 1950 [14,15], os silicatos ativados com Eu²⁺ tem atraído interesse de pesquisadores devido à alta eficiência destes materiais aliado à abundância de materiais "*host*". O silicato de cálcio e magnésio (CMS, CaMgSi₂O₆) [16-18] usado como *host* de

longa duração pode emitir luz na região espectral do azul e vermelho sob excitação UV [19] quando dopados com os íons Eu^{2+} , Dy^{3+} , ou Nd^{3+} . A emissão pode ser obtida com EuF_3 e Eu_2O_3 como precursor de európio na dopagem, obtendo um fósforo eficiente oriundo das transições $4f^7 - 4f^6 5d^1$ do íon Eu^{2+} [20-22]. A emissão pode ser melhorada por codopagem com outras terras raras, por exemplo, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}, \text{M}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Nd}$) [19,23]. Estudos indicam que o fósforo $\text{CMS}:\text{Eu}^{2+}$ tem uma propriedade de excitação na região de UV entre 350–410 nm de comprimento de onda longa [24], que pode ser aplicado, por exemplo, em painel de plasma devido a longa vida útil do fósforo do $\text{CMS}:\text{Eu}$ [25].

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para preparar os materiais luminescentes. Sabe-se que o desempenho e qualidade dos materiais estão intrinsicamente relacionados aos processos de síntese e processamento dos mesmos [26]. O método de síntese de fósforos tem um papel significativo na determinação da microestrutura, propriedades de luminescência e eficiência quântica de fósforos. Dentre os vários métodos de síntese destacam-se o de reação em estado sólido [27], de co-precipitação [28], o processo de sol-gel [29], de spray pyrolysis [30] e de combustão [31]. Neste trabalho, um método novo para síntese de fósforos $\text{CMS}:\text{Eu}$, onde utiliza-se a combinação de dois processos usuais: a tecnologia de sol gel e sais fundidos é proposto [32].

II - OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é através da associação de dois métodos clássicos de síntese de materiais, sol-gel e sais fundidos, preparar materiais a base de silicatos de cálcio e magnésio dopados com európio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$) e co-dopados com disprósio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$) que apresentem propriedades luminescentes diferenciadas para aplicação em LEDs.

São também objetivos deste estudo, a caracterização do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ utilizando técnicas de caracterização como raio-X (DRX), análise térmica (TGA-DTGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar, estrutura, conhecer a morfologia e o comportamento térmico, e finalizando, os estudos, avaliar as propriedades espectroscópicas do material pela espectroscopia de luminescência.

III - REVISÃO DA LITERATURA

III.1- Materiais Luminescentes

Desde a antiguidade, fenômenos da natureza como a luz de relâmpagos, auroras boreais e a existência de seres vivos que sob determinadas circunstâncias emitem luz, como os vagalumes, por exemplo, vem despertando a curiosidade e atenção do homem. As propriedades de luminosidade dos materiais foram mais bem explicadas pela observação de alguns materiais que emitiam uma “chama visível” no escuro, e mais tarde, este fenômeno foi designado de fosforescência.

Em 1603 Vincenzo Casciarola, um sapateiro e alquimista, costumava coletar pedras e esquentá-las no fogão com o objetivo de obter ouro ou prata, foi quando uma dessas pedras apresentou uma luminosidade avermelhada e a chamou de “petra luminífera” ou “petra de Bologna”. Desde então o fenômeno de “luminosidade” foi chamando cada vez mais a atenção de cientistas como Galileu, Grimaldi, Boyle e Newton que dedicaram tempo para algum estudo a respeito da luminosidade.

Na metade do século XVII Peter Poterius [33] fez brinquedos de animais com materiais fosforescentes, chamando de “fósforos” (do grego, portador de luz). Foi somente em 1839 que os cientistas Biot e Becquerel fizeram o primeiro estudo científico da luminescência em sais de urânio, fluorita, calcita, rubi e diamantes. Em 1861 Crooks e Goldstein estudaram a luminescência produzida pelos raios catódicos. E com o passar do tempo, os materiais luminescentes começam a ter um papel cada vez mais importante para a sociedade nas áreas química e farmacêutica e aos poucos técnicas de absorção e emissão no UV-VIS (ultra-violeta visível) foram empregadas em aparelhos de espectroscopia de luminescência.

Um material luminescente é descrito com um sólido que converte certo tipo de energia em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Estes materiais podem ser excitados por : energia

eletromagnética (fotoluminescência), feixe de elétrons de alta energia, diferença de potencial e energia mecânica. O material emite radiação após ter sido eletronicamente excitado pela absorção da radiação. A luminescência compete com o decaimento não-radiativo ocasionado por dissipação térmica da energia para o ambiente.

Pode-se destacar dois tipos de processo; a luminescência de decaimento rápido que é chamada de “fluorescência” e a luminescência que persiste após a fonte de excitação ser apagada que é chamada de “fosforescência”. Entretanto, uma vez que o critério de tempo de vida não é confiável, as definições modernas das duas espécies de luminescência se baseiam na diferença de mecanismos dos processos. A fluorescência é o decaimento radiativo de um estado excitado de mesma paridade que o estado fundamental. A transição é permitida por spin e é rápida; a meia-vida da fluorescência é da ordem de nanossegundos. A fosforescência é o decaimento radiativo de um estado de paridade diferente daquele do estado fundamental, sendo um processo proibido por spin e é um processo lento [34].

Os materiais luminescentes são constituídos de uma matriz inorgânica (Host) dopados com um íon ativador, sendo normalmente utilizados os íons $4f^n$ (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}). Este íon ativador se encontra na matriz inorgânica que absorve a energia de irradiação e emite radiação luminosa de menor energia, decaindo de maneira não radiativa e emitindo calor como mostrado esquematicamente na Fig.III.1 - a. Nos casos em que o íon ativador não apresenta absorção significativa para uma dada energia de excitação, utiliza-se um íon sensibilizador, que está incorporado na rede da matriz inorgânica que absorve a energia e transfere para o íon ativador este decaindo radiativamente [35] como mostrado na Fig. III.1- b .

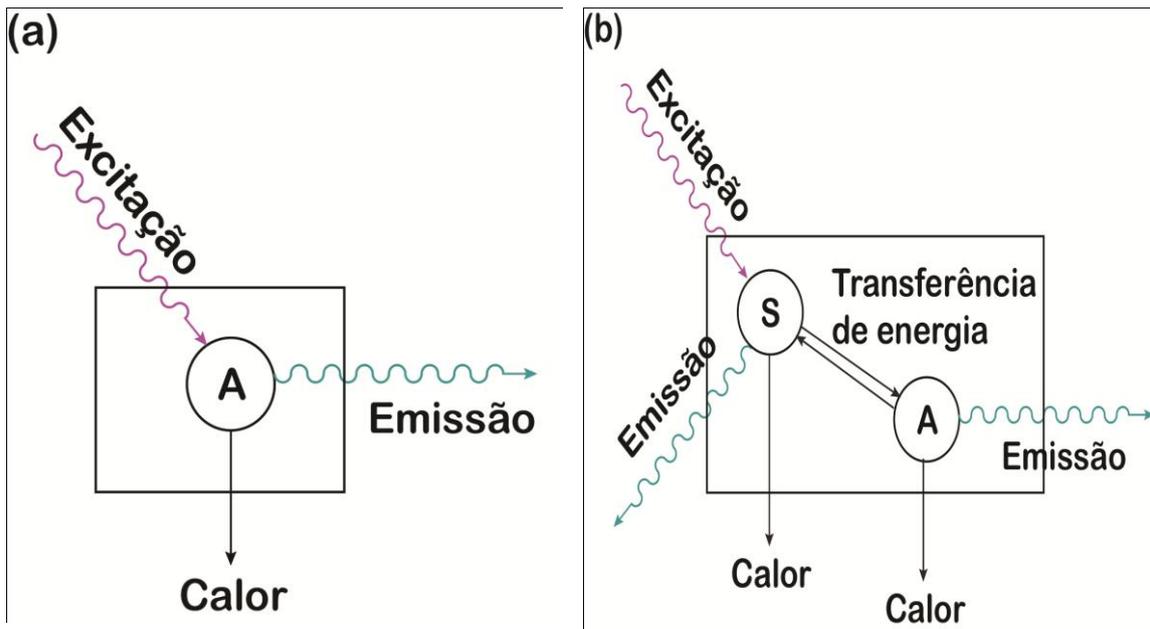


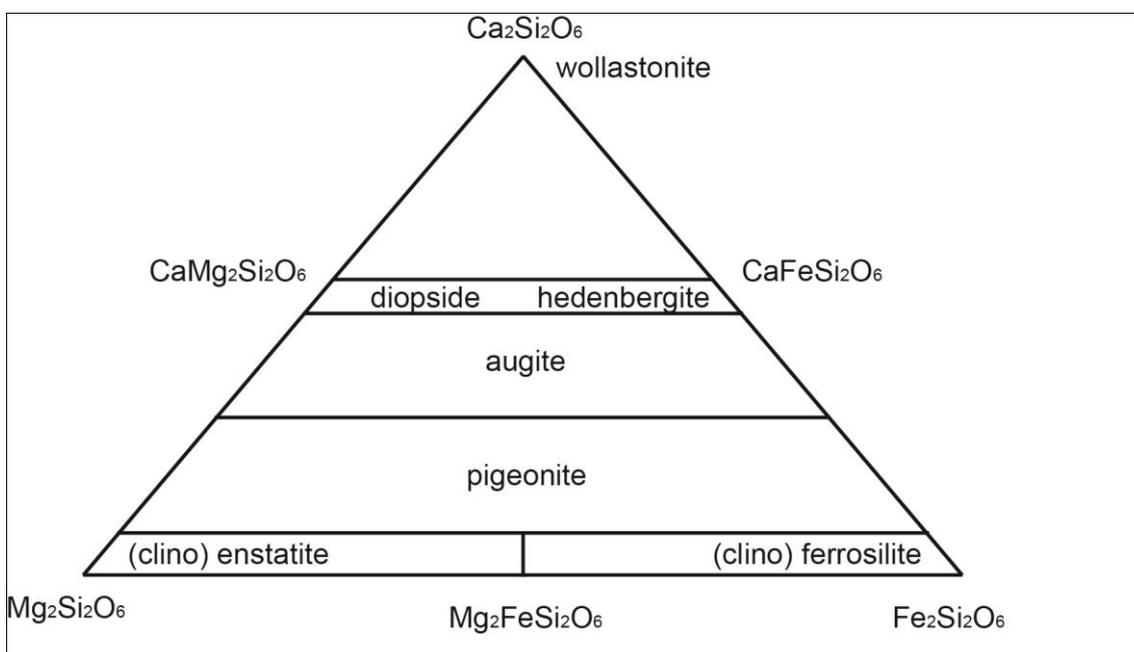
FIGURA III.1 – Esquema de emissão de um íon ativador em uma matriz (a) sem íon sensibilizador e (b) com íon sensibilizador.

O uso de íons terras raras (TR^{3+}) como íons ativadores, tem como vantagem gerar compostos de luminescência intensa na região do UV-VIS, apresentando espectros de emissão de bandas finas.

III.2 – Silicatos de cálcio e magnésio dopados com európio divalente

A partir da década de 1950 os silicatos ativados com Eu^{2+} mostraram alta eficiência em materiais luminescentes, os silicatos de Ca^{2+} e Mg^{2+} são usados como host para fósforos de longa duração [36]. Alta eficiência e abundância destes materiais são algumas das vantagens dos fósforos de silicatos em comparação aos fósforos de host de sulfetos e aluminatos. [37]. O silicato de cálcio e magnésio (diopsita) é um mineral de sistema monoclinica do grupo dos piroxênios. Os piroxênios são minerais muito comuns nas rochas vulcânicas, com destaque para os basaltos e possuem características de cadeias simples de tetraedros de sílica e são representadas pela fórmula geral: $XY(Si,Al)_2O_6$ ($X = Ca, Na, Fe$ e Mg) e ($Y = Cr, Al, Fe, Mg, Mn$) [38] Na Fig. III.2 - observa-se a representação do grupo das piroxenas incluindo a diopsita. A

diopsita é conhecida por ser um bom material bioativo usado na preparação do fósforo de longa duração de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ativado por Eu^{2+} , Dy^{3+} e Nd^{3+} , e apresenta boa emissão no azul sobre excitação UV [37].



FIGURAIII.2 - Nomenclatura das piroxenas de cálcio, magnésio e ferro [38].

Uma característica do fósforo $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ é que ele é estável e a sua eficiência de emissão diminui menos do que a $\text{BaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}) [39]. Os silicatos são bons hospedeiros para o desenvolvimento de fósforos, devido à sua estrutura de banda de energia adequada, alta estabilidade química, preparação fácil e baixo custo. Na literatura é possível verificar a produção de fósforos de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com valores diferentes de dopagem e co-dopagem que podem influenciar nas intensidades luminescentes com relação ao fenômeno de “quenching” [35, 40] que é o fenômeno luminescente que pode ocorrer quando há adição de impurezas num determinado fósforo, quando a concentração da substância é elevada, ou aquecida ou é exposta em radiação infravermelha ou a campo elétrico. Como resultados de tais causas a probabilidade de transições não-radiativas das moléculas luminescentes do estado excitado para o estado fundamental aumenta em comparação com a probabilidade de transições radiativas. No caso da luminescência de fósforos o fenômeno quenching de

luminescência é devido à recombinação não-radiativa de portadores de carga com centros de quenching, que pode ser defeitos nos cristais ou átomos de impureza.

III. 3- Métodos de obtenção de fósforos

O método de síntese de fósforos tem um papel significativo na determinação da microestrutura, propriedades de luminescência e eficiência quântica de fósforos. Geralmente, estes materiais são preparados pelo método convencional de reação no estado sólido, ou seja, mistura e moagem de sólidos precursores, seguido por tratamentos térmicos em fornos por várias horas e normalmente em atmosfera redutora [41-43]. Neste método, a possibilidade de controle da morfologia dos pós, muitas vezes, é restringida. Existem várias limitações na síntese de fósforos pelo método convencional. Neste processo, a homogeneidade do produto é pobre além de exigir altas temperaturas e tempos de tratamento térmico. O tamanho das partículas de pó de fósforo preparado por este método é de várias dezenas de micrômetros.

A diminuição das partículas poderia ser obtida por moagem posterior à síntese das partículas de fósforo. Porém, a obtenção de uma única fase do composto é um pouco difícil. Este processo introduz facilmente as impurezas adicionais e defeitos que reduziria muito a eficácia luminosa do fósforo [44]. Para reduzir a temperatura e tempo de sinterização, é necessário o uso de pós precursores do fósforo com partículas finas e estreita distribuição de tamanho. Com este objetivo, vários métodos de síntese, via úmida, tem sido proposto para obtenção destes pós com tamanhos submicron ou até mesmo nano particulados. Como método de síntese via úmida, destacam-se: processo hidrotermal, sol gel, coprecipitação e combustão. Estes métodos têm recebido atenção considerável, uma vez que oferecem possibilidades de homogeneidade, pureza de fase, estreita distribuição de tamanho do pó, controle na área superficial e uniformidade microestrutural dos fósforos. O método hidrotermal e sol-gel têm sido empregados com sucesso para sintetizar vários fósforos.

A síntese hidrotermal consiste na preparação da substância pela reação química de uma solução em um ambiente selado submetido ao controle de temperatura e pressão. Geralmente, estas condições de temperatura e pressão são maiores em relação às condições normais (1 atm e pressão ambiente). O método hidrotermal é uma rota de síntese promissora que permite a obtenção de produtos altamente puros e homogêneos. A técnica permite baixa temperatura de reação e de calcinação, permitindo o controle do tamanho e morfologia das partículas e da fase cristalina do produto final [45-48]. Pesquisas utilizando este método têm demonstrado, que a obtenção de produtos puros depende do valor de pH, da composição inicial e a temperatura de reação, embora não necessariamente uma atmosfera controlada é exigida [49].

A descoberta da formação de gel de SiO_2 a partir da hidrólise do $\text{Si}(\text{OEt})_4$ data de 1846, por Ebelenen. Porém, o desenvolvimento e aplicação do método sol gel ocorreram somente na década de 1930. Fundamentalmente, o método pode ser resumido nas seguintes etapas: obtenção da solução, reação de hidrólise e condensação, gelatinização da sílica e posterior tratamento térmico. Com base nestas etapas da síntese, muitas pesquisas foram feitas estudando-se vários parâmetros, tais como, variações de precursores, solventes, ligantes, ordem de adição dos reagentes e os tratamentos térmicos. Variações do método sol gel também foram pesquisados e amplamente aplicados na preparação de, por exemplo, vidros, cerâmicas, cargas inorgânicas e revestimentos. Mais recentemente, os materiais luminescentes foram desenvolvidos através do método sol-gel [50-54].

O método da co-precipitação química também é utilizado para síntese de fósforos à base de flúor e de óxido [55-57]. As matérias primas são dissolvidas e os cátions da solução resultante, são precipitados pela adição de um determinado reagente precipitante. Os precipitados são separados, tratados termicamente para a cristalização do fósforo. O método da co-precipitação pode ser considerado atraente para a preparação dos fluoretos complexos, pois neste procedimento, os fluoretos de terras raras, que são considerados

muito caros, não necessita ser altamente puros. Além disso, podem ser obtidos pós finos e distribuição homogênea do dopante. No entanto, o processo envolve repetida lavagem para eliminar os ânions provenientes dos sais precursores, tornando o processo demorado. A calcinação é geralmente necessária para obter fósforos com boa cristalinidade.

A síntese por combustão de solução é outro método via úmida, que tem sido estudado para aplicação da técnica na preparação de micro/nanocristalino de fósforos. Isto devido ao seu curto tempo e baixa temperatura de processamento. O seu custo é considerado baixo e rendimento alto, bem como boa a capacidade de atingir elevado grau de pureza para obtenção de pós de óxido complexo simples ou multifásico para posterior sinterização [58,59]. Esta técnica é baseada nas reações redox exotérmica de uma reação de combustão auto sustentável.

Misturas de oxidante (geralmente metais nitretos) e redutor (por exemplo, uréia, ácido cítrico ou glicina como combustível) são submetidas à combustão espontânea por aquecimento, e a energia química da reação exotérmica aquece a mistura redox. A temperatura é elevada e suficiente para a formação e cristalização de materiais de fósforo. Os produtos obtidos pelo método da combustão são geralmente homogêneos, possuem menos impureza e área superficial maiores em relação aos dos pós preparados pelo método convencional. Esta técnica tem sido utilizada para produzir uma variedade de materiais, tais como os óxidos, boratos, silicatos, e aluminatos [34, 60-62].

Apesar dos progressos significativos alcançados pelas pesquisas recentes, cada método possui suas vantagens e ou desvantagens e limitações. Portanto, estudar e explorar métodos alternativos para a preparação de fósforos é ainda de importância tecnológica, bem como científica.

III.4 - Método sol gel combinado ao de sais fundidos para síntese de CMS:Eu

Cada método de síntese possui sua peculiaridade e deve se avaliar qual a característica do material deve apresentar para a escolha do método certo. No caso dos fósforos é necessário uma temperatura adequada para cristalização da fase principal da matriz hospedeira no caso de uso de európio II como dopante, necessita de uma redução em atmosfera controlada para que o íon do európio esteja em seu estado reduzido a Eu^{2+} . Geralmente, o método mais utilizado para a preparação destes fósforos são de mistura de sólidos, que consiste na mistura em moagem dos pós precursores, seguido de uma calcinação em temperatura relativamente alta, no entanto elevadas temperaturas de síntese e longos tratamentos térmicos são desvantagens no preparo do fósforo, tendo em vista que os fósforos são sistemas complexos. Por estas razões, a síntese do estado sólido vem sendo substituída por outros métodos que possibilitam a síntese em temperaturas menores.

A técnica de sol-gel têm sido utilizada para a preparação de óxidos de metal e tem sido apresentadas em vários estudo [63-68].

O processo de sol gel consiste na preparação de óxidos de metais através da hidrólise dos precursores reativos do metal, geralmente alcoóxidos numa solução alcoólica resultando no hidróxido correspondente em uma suspensão coloidal: o sol. Posteriormente, ocorre a condensação das moléculas de hidróxido, resultando na gelatinização pela formação da água, formando também uma rede de polioxometalato, onde ocorre a agregação de uma rede rígida: um gel. Este gel é a fase intermediária entre um sólido e um líquido. O próximo passo é dado pela secagem do gel onde ocorre remoção de solventes proseguindo de um tratamento térmico que resultará em um pó ultrafino.

A sequência de processamento do sol gel inclui as etapas: a) conversão dos precursores moleculares dissolvidos ao estado reativo, b) poli condensação de precursores moleculares ativados com formação de uma solução coloidal – sol, c) gelatinização, d) lavagem, e) secagem e f)

estabilização. A ativação dos precursores sol gel envolve a hidrólise de grupo alcoóxido em soluções alcólicas, em decorrência de sua fácil solubilização para a formação do gel. A hidrólise ocorre através da substituição nucleofílica dos grupos alcoóxidos (OR), pelo grupo hidróxila (OH). A Fig. III. 3 mostra a reação de hidrólise a partir do Na_2SiO_3 como fonte de sílica.

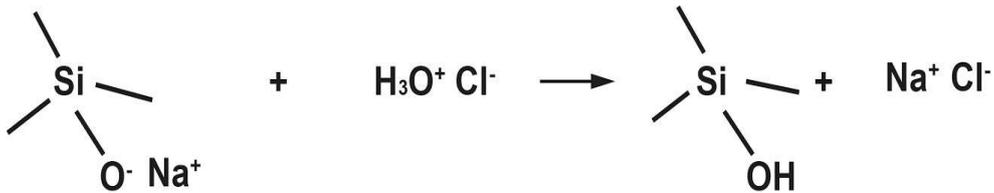


FIGURA III.3 - Esquema da reação de hidrólise a partir do Na_2SiO_3

As espécies ativadas do sol gel continuam reagindo entre si com o propósito de formar soluções coloidais de espécies oligoméricas. O grupo $\text{Si}(\text{OR})_3\text{OH}$ é convertido negativamente formando H_2O , que atuam como nucleófilos. A reação com o precursor ativado pelo mecanismo de poli condensação, formando ligações Si-O-Si é representado na Fig.III. 4.

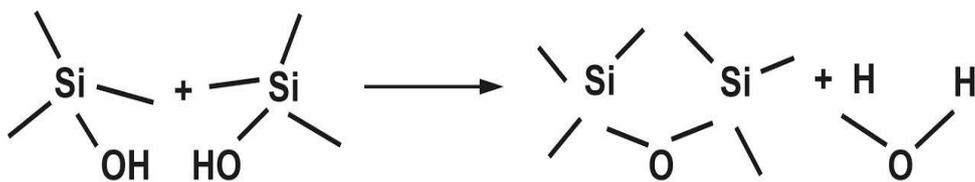


FIGURA III.4 - Esquema da reação de hidrólise a partir do Na_2SiO_3 formando a ligação Si-O-Si .

Após a poli condensação, o material passa por uma transição denominada de gelificação, na qual há a conversão de uma solução líquida para um estado onde ele pode suportar uma tensão elástica. O processo se inicia pelas reações químicas entre as moléculas precursoras, a relação entre a

hidrólise e as taxas de condensação do silício muda conforme o aumento de pH influenciando em sua formação.

O método de sais fundidos para síntese de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, consiste na mistura dos óxidos de cálcio, magnésio e európio com a matéria prima de sílica. Assim, soluções clorídricas de Ca, Mg e Eu são adicionados a solução precursora de sílica com o objetivo de obter um gel de sílica coloidal. Este gel é termicamente tratado para permitir a fusão dos componentes e os reagentes presentes no gel. O método proporciona alta reatividade e evitando formação de fases secundárias devido a melhor homogeneidade dos precursores. Conseqüentemente, a temperatura de síntese é inferior comparada a do método de estado sólido. Como vantagem, o produto final apresenta pós mais uniformes com menos aglomerados.

III. 5 – Terras raras

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os 17 elementos denominados terras raras, compreendem o grupo dos lantanídeos com 15 elementos químicos (do Lantânio ao Lutécio), mais o escândio e o ítrio e são caracterizados por possuírem a camada 4f semi preenchida. No final do século XVIII Carl Axel Arrhenius deu início a descoberta de uma pedra preta em Ytterby na Suécia e mais tarde Johan Gadolin isolou o óxido daquele mineral e a chamanda de “Ytterbia”. Em 1803 outra pedra foi descoberta por Martin Klaproth, esse mineral denominado de céria, deste mineral foram extraídos: lantânio, cério, didímio, samário, európio e gadolínio. O didímio foi separado em praseodímio e neodímio. E um outro mineral ítria foram extraídos: ítrio, térbio, érbio, itérbio, escândio, hólmio, túlio, disprósio e lutécio [69].

A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na Tab 1. Nesta tabela, apenas os elementos escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre xenônio [Xe]. Todos os outros elementos possuem a configuração base do xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. As camadas eletrônicas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada

4f, ainda incompleta, fica blindada pelas mais externas. A medida que esta vai sendo preenchida, mais prótons vão sendo inseridos ao núcleo. Como a blindagem dos elétrons 4f à carga nuclear não é suficientemente eficiente, a atração da nuvem eletrônica exercida pelo núcleo aumenta conforme aumenta o número atômico do terra-rara. Conseqüentemente, isto causa uma diminuição do raio atômico num fenômeno chamado por contração lantanídica. [34]

Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras passaram a ganhar novos usos e, hoje em dia, o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo utilizadas como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, "fósforos" na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, etc.[37]

Nos íons terras raras podem ser observadas as transições intraconfiguracional $4f^N \leftrightarrow 4f^N$ ($\Delta l = 0$) e também transições interconfiguracional $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$ ($\Delta l = \pm 1$) e transferência de carga [37]. A transição interconfiguracional é permitida por paridade e gera uma emissão intensa apresentando bandas largas. Porém, devido uma relaxação no estado excitado da transição $4f^N \rightarrow 4f^{N-1} 5d$ e do fato dessas transições se localizarem nas regiões do UV e ultra violeta vácuo (VUV), torna-se de difícil análise dos dados espectrais, pois a maior parte da intensidade luminescente está nas bandas vibrônicas largas [70].

TABELA 1. Configurações eletrônicas dos elementos terras-raras.

Elemento	Número atômico	Configuração
Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²
La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

III. 6- Transições intraconfiguracionais 4f ↔ 4f

Os íons terras raras são usados mais frequentemente em fósforos. A transição 4f↔4f dos íons terras raras são proibidas por consequência à blindagem efetiva dos orbitais 4f pelo preenchimento das sub camada 5s² 5p⁶. A regra de seleção proíbe transições 4f↔4f entre estados de mesma paridade e são derivados de algumas hipóteses [35,71-72], porém essa transição pode ocorrer em baixa probabilidade. Por exemplo, as funções de onda da camada 4f não são totalmente puras e as simetrias dos sítios da rede do cristal nos terras raras passam a ter alguns efeitos na paridade da função de onda da camada 4f, enquanto a transição 4f - 5d dos íons terras raras são permitidas

por paridade. A transição proibida d - d dos íons de metais de transição são fortemente influenciado pela matriz hospedeira, pelo fônon na rede hospedeira resultando na transição permitida por paridade. Ambos as transições 4f 5d dos íons terras raras e as transições d - d dos íons de metais de transição são de bandas largas e pode ser ajustadas pela variação do tipo de coordenação. [35]

A configuração eletrônica do íon Eu^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^6$ possuem níveis $^{2S+1}L_J$ e apresenta uma degenerescência de 3003 componentes $^{2S+1}L_J$ sob a influência do campo cristalino. A separação de energia entre as configurações do estado fundamental $4f^N$ e as primeiras configurações do estado excitado são suficientemente grande para permitir a omissão das configurações excitadas na descrição das propriedades espectroscópicas [73]. A seguir na Fig. III.5 observa-se o diagrama de energia parcial do Eu^{3+} mostrando as repulsões intereletrônicas, acoplamento spin orbital e os efeitos do campo cristalino.

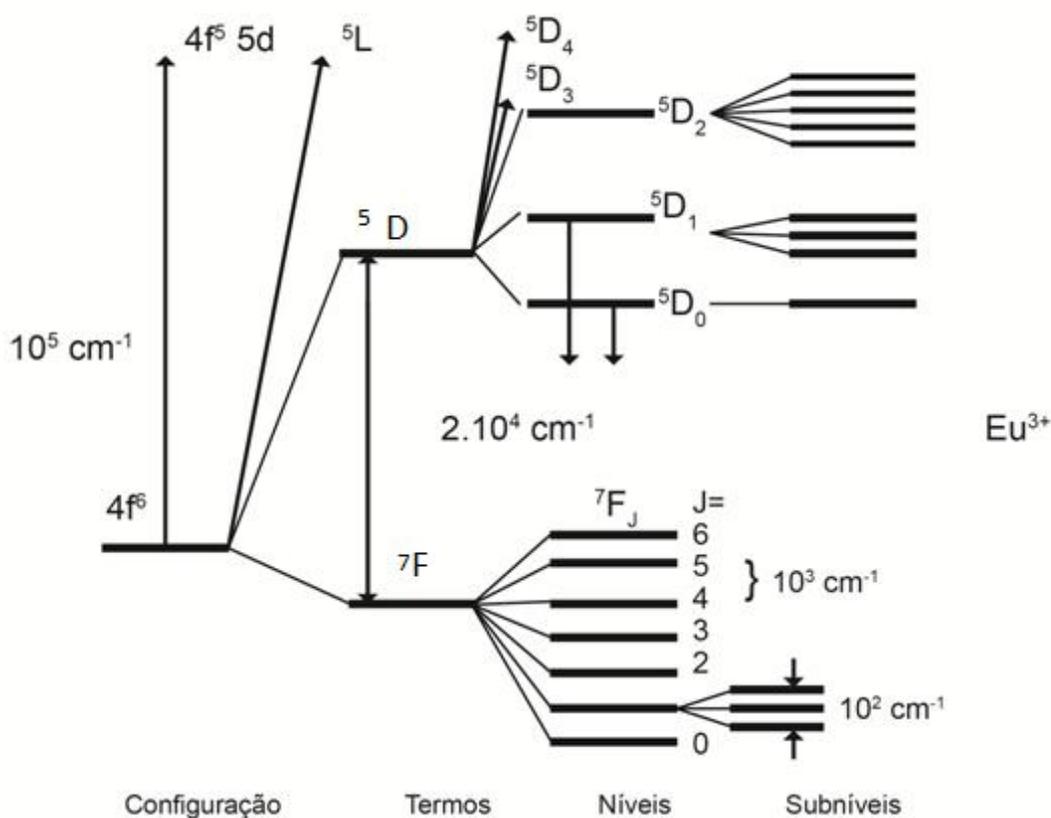


FIGURA III. 5 - Diagrama de energia do Eu^{3+} mostrando repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.

III. 7 - Regra da seleção de Laporte e Judd Ofelt [73,74]

Uma regra da seleção estabelece quais transições são permitidas e quais são proibidas. Uma transição permitida é uma transição com um momento de transição de dipolo diferente de zero e, conseqüentemente, com intensidade diferente de zero. Uma transição proibida é uma transição para a qual o momento de transição de dipolo é calculado como zero.

III.7.1 Regra da seleção de spin[34]

O campo eletromagnético da radiação incidente não pode mudar as orientações relativa dos spins dos elétrons de um complexo. Por exemplo, um par de elétrons inicialmente antiparalelo não pode ser convertido em um par paralelo, e assim um estado singleto ($S = 0$) não pode ocorrer uma transição para um estado tripleto ($S = 1$). Esta restrição é resumida pela regra $\Delta S = 0$ para transições permitidas por spin.

III.7.2 Regra de seleção de Laporte

A regra de seleção de Laporte afirma que “em uma molécula ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade” [34]. Isto é para um complexo centrossimétrico, basta notar que, se não houver mudança no número quântico l , não ocorrerá mudança de paridade. Assim, transições $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ e $f \rightarrow f$ são proibidas, por outro lado, as transições $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ e $d \rightarrow f$ são permitidas.

As transições intraconfiguracionais $4f \leftrightarrow 4f$ ($\Delta l = 0$) são proibidas de acordo com a regra de Laporte. Porém, Judd e Ofelt [74,75] desenvolveram uma teoria onde essa regra pode relaxada e as transições passam a ser permitidas, chamadas de transição de dipolo elétrico forçado [71]. De acordo com a Tab. 2, é possível identificar os picos da transição ${}^5D_0 - {}^7F_J$ de acordo com o caráter, a faixa, intensidade e sua transição para complexos com íon Eu^{3+} .

TABELA 2 Luminescência característica das transições $^5D_0 - ^7F_J$ para complexos de Eu^{3+} DE = Dipolo Elétrico ; DM = Dipolo Magnético.

J	Caráter	Faixa (nm)	Intensidade	Transição
0	DE	577 - 581	Muito fraca	Proibida
1	DM	585 - 600	Forte	Permitida
2	DE	610 - 625	Muito forte	Hipersensível
3	DE	640 - 655	Muito fraco	Proibida
4	DE	680 - 710	Médio - forte	Sensível
5	DE	740 - 770	Muito fraco	Proibida

III. 8 – Bandas de transferência de carga

As bandas de transferência de carga originam-se de transições eletrônicas dos elétrons entre diferentes orbitais, sendo que tem um caráter predominantemente de ligante e um outro caráter do metal; este tipo de transição é identificado pela alta intensidade. Essa alta intensidade sugere uma transição de transferência de carga , onde o elétron se desloca entre um orbital que tem caráter do ligante e caráter do metal. Se o deslocamento do elétron for do ligante para o metal, a transição é classificada como uma transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM / LMCT), porém se o deslocamento do elétron ocorrer na direção oposta, está é classificada como transição de transferência de carga metal para o ligante (MLCT) [34].

As transições de transferência de carga do ligante para o metal são observadas na região do espectro visível, [34,71] quando o metal está em estado de oxidação e os ligantes contêm pares de elétrons isolados, a variação na posição das bandas de TCLM podem ser parametrizadas em termos da eletronegatividade. Os fatores que afetam a energia das bandas de transição de transferência de carga ligante metal são:

- Distância entre o íon metálico e os ligantes
- O efeito da eletronegatividade do ligante
- Eletroafinidade dos íons 4f (reduz facilmente)

III. 9 - Transições $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$

As transições $4f^N - 4f^{N-1} 5d^1$ são transições interconfiguracionais e são permitidas por paridade. E são observadas em baixas energias para íons com uma afinidade eletrônica, como os lantanídeos Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} [71] e para íons lantanídeos trivalentes a transição $4f^N - 4f^{N-1} 5d$ está localizada na região do ultravioleta vácuo (VUV). Os orbitais 5d são mais externos e sofrem maior desdobramento por influência do campo ligante e seus espectros apresentam bandas largas devido ao acoplamento vibrônico e sofrem efeito nefelauxético, que ocorre quando as repulsões elétron-elétron são menores nos complexos do que nos íons livres devido à deslocalização do elétron [34]. A diferença entre os níveis fundamentais e os primeiros níveis $4f^{N-1} - 5d$ dos íons terras raras dentro de uma determinada matriz segue a mesma tendência, independente da matriz hospedeira Fig. III. 6 [35,75-76] .

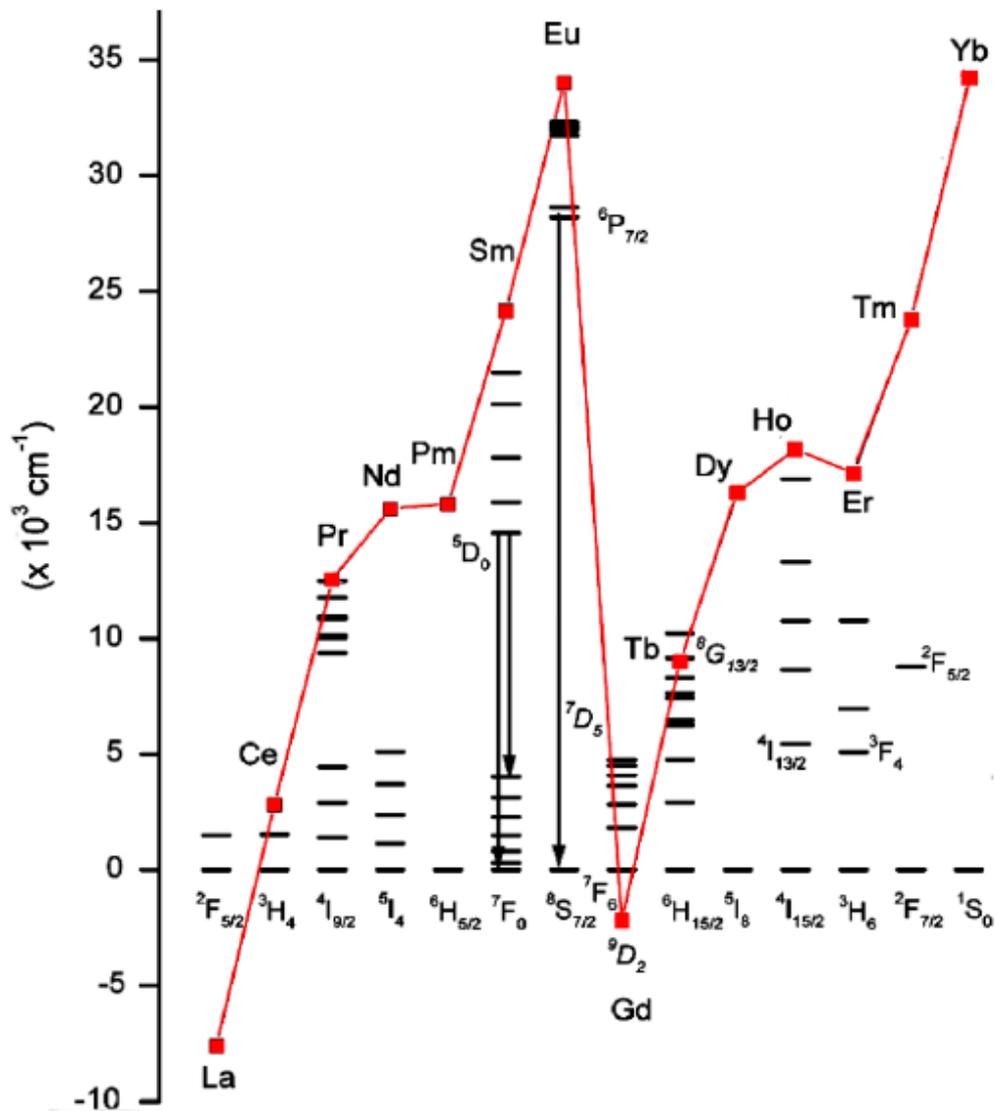


FIGURA III. 6 - Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{2+} . [35]

III. 10- Luminescência persistente

A luminescência persistente pode durar de vários minutos à horas após a remoção da fonte de excitação e tem atraído muita atenção para aplicações em, luminação noturna, armazenamento óptico, utilização em energia solar e imagens. A primeira aplicação comercial de luminescência persistente é dada

do meio dos anos 1990 com ZnS:Cu,Co para uso marcadores de relógios. No entanto a utilização desses fósforos são dificultadas pois são extremamente sensíveis a umidade. Em 1996 o fósforo persistente verde de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ foi reportada por Matsuzawa [77]. Desde de então pesquisas em estabilidade e eficiência em fósforos persistentes continuou ganhando popularidade. Metais alcalinos terroso como Ca, Sr e Ba; aluminatos e silicatos tem atraído grande atenção porque possuem raios iônicos compatíveis que são adequadas para os íons centrais de Eu^{2+} e Ce^{3+} na luminescência persistente [78].

O fenômeno de luminescência persistente ocorre quando um material luminescente mantém-se emitindo luz após ter parado sua excitação. Várias aplicações de materiais luminescentes persistentes tem sido usado como brinquedos, sinalização de segurança e etc. A absorção de luz leva o íon ativador num estado excitado, que tem normalmente um tempo de vida de nanosegundos até milisegundos, dependendo das interações da transição eletrônica, da matriz hospedeira e do dopante. Um fósforo persistente é uma modificação do material luminescente, onde a energia é armazenada em armadilhas. Para liberar as armadilhas carregadas é necessário energia térmica após a emissão de luz ter sido ocorrida. A barreira térmica associada à armadilha é suficiente para liberar a energia armazenada dentro de um período médio de segundos a horas. A termoluminescência é usada para medir a saída de luz em função ao aumento da temperatura e é frequentemente usada para determinar características de profundidade das armadilhas [79].

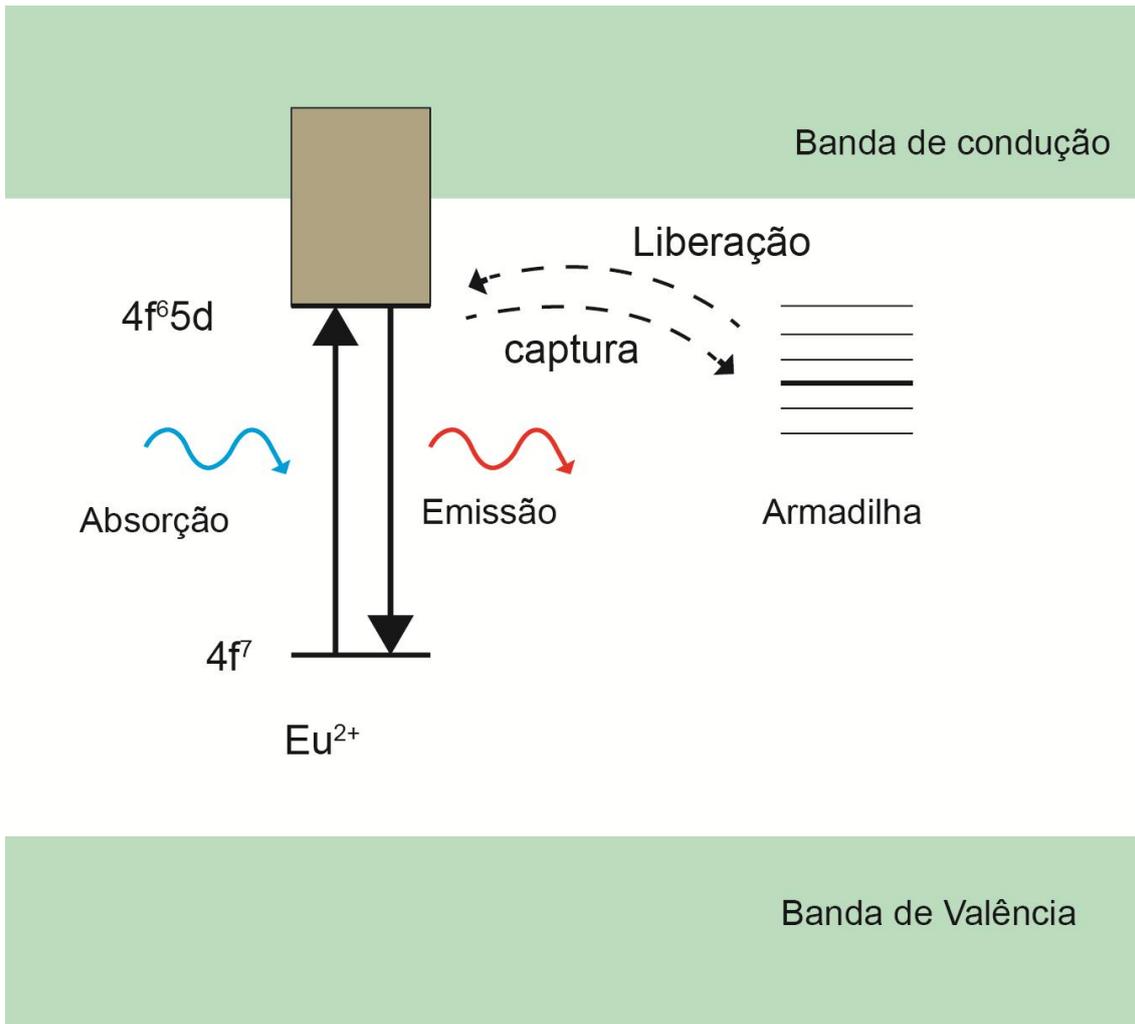


FIGURA III. 7 - Esquema da luminescência persistente do fósforo dopado com Eu^{2+} .

Na Fig.III. 7 é mostrado um esquema da absorção do fóton do íon Eu^{2+} , que transfere um elétron do orbital 4f para o orbital 5d. Normalmente, há um retorno para o estado fundamental que ocorre dentro de microssegundos e resulta na emissão do fóton (fotoluminescência). Então o elétron excitado pode ser capturado numa armadilha. Os níveis de energia associado são caracterizados por uma certa profundidade de armadilha. Para um determinado intervalo de profundidade nas armadilhas , uma energia térmica suficiente é disponível para liberar o elétron da armadilha dentro de segundo até horas. Os fósforos persistentes são materiais fotoluminescentes com uma alta densidade de armadilhas, onde a captura de elétrons desenvolve um papel importante. [79].

Os fósforos dopados com íon Eu^{2+} foram desenvolvidos contendo diferentes íons co-dopantes e diferentes matrizes, assim como pode ser observada na Tab.3 [80]. Desde a descoberta do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ e Dy^{3+} em 1994 [77] muitos pesquisadores tem estudado materiais luminescentes persistentes enfocando nesses estudos o íon do Eu^{2+} como íon ativador. Os grupos de materiais usados como matrizes pode ser dividido em 5 grupos: silicatos, aluminatos, outros óxidos, nonóxidos e vidros.

Nesta seção, será priorizado exemplos de matrizes de silicatos com outros íons ativadores, devido a maior ênfase aos estudos experimentais desta dissertação.

TABELA 3 - Fósforos luminescente persistentes de silicatos dopados com $\text{Eu}^{2+/3+}$ (STE = Self-trapped exciton). (" \gg " = transferência eficiente de energia e ">" = transferência de energia parcial). [79]

Material Host	Íons Ativadores	Máxima Emissão (nm)	Duração
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Ce^{3+}	400 – 417 (azul)	>1h
	$\text{Ce}^{3+} \gg \text{Mn}^{2+}$	550 (amarelo)	>10h
$\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{Ce}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$	386+483+542+591 (branco)	>1 min
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Ce^{3+}	400 (próx UV)	(>2 min)
	$\text{Ce}^{3+} > \text{Dy}^{3+}$	408,491 + 573 (branco)	Apróx. 1h
	$\text{Ce}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$	410, 482 + 543 + 588 (branco)	(> 1 min)
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	418, 580 (azul)	> 1h
	Mn^{2+}	?	Apróx. 20 min
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Dy^{3+}	480 + 575 + 667 (branco)	Apróx. 2h
	$\text{Eu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	450, 580 + 680	(Apróx. 30 min)
	Mn^{2+}	580 + 680 (vermelho)	>1h
$\text{SrMgSi}_2\text{O}_6$	Dy^{3+}	455, 576 (azul)	>5min
	Mn^{2+}	455, 612 (rosa)	(Apróx. 15 min)
$\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{Ce}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$	408, 680 (vermelho)	>2h
	$\text{Eu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	400, 630 – 680 (vermelho)	>2 min
	Mn^{2+}	630 – 680 (vermelho)	>30 min
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Dy^{3+}	480 + 575 + 667 (branco)	>3h
$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Dy^{3+}	441, 480 + 575+	Apróx. 40 min

		668 (branco)	
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	Dy^{3+}	480 + 575 + 667 (branco)	>5 min
$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$	457, 670	>2h
$\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7$	Ce^{3+}	402 (próx. UV)	>2 min
$\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9$	Defeitos	426 (azul)	Apróx. 10 min
	Dy^{3+}	426, 484 + 572	
	Pr^{3+}	+670 (branco)	
	Sm^{3+}	426, 488 (verde)	
	Tb^{3+}	426, 565 + 600 + 650 (vermelho)	
		426, 495 + 542 + 590 (verde)	
$\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,9}\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{Eu}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$	450, 580 + 680 (próx. IV)	Apróx. 1h
CdSiO_3	Intrínscico	380 + 467 + 560	Apróx. 5h
	(STE)	410, 486 + 580	>5h
	Dy^{3+}	(branco)	>1h
	$\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	587, 610 (laranja)	Apróx. 1-5h
	Mn^{2+}	575-587 (laranja)	>1h
	$\text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$	486 + 548, 587	>2h
	Pb^{2+}	(laranja)	Apróx. 5h
	STE > Dy^{3+}	498 (verde)	Apróx. 5h
	STE > Eu^{3+}	420, 480+575	Apróx. 5h
	STE > Pr^{3+}	(branco)	Apróx. 5h
	STE > Sm^{3+}	420,615	Apróx. 5h
	STE > Tb^{3+}	(vermelho)	?
	Tb^{3+}	420,600 (vermelho)	
		420, 565 + 600 (rosa)	
		420, 485 +540 (verde)	
		495 + 545 + 590 (verde)	
LuSiO_5	Ce^{3+}	400 + 430 (azul)	>3h
MgSiO_3	$\text{Eu}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$	(456), 660 – 665	Apróx. 4h
Mg_2SiO_4	Mn^{2+}	650 (vermelho)	Apróx. 20 min
SrSiO_3	Dy^{3+}	480 + 572 + 664 (branco)	Apróx. 1h
Sr_2SiO_4	Dy^{3+}	480 + 575 + 665 (branco)	>1h
$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Eu^{3+}	617 (vermelho)	>20 s
Zn_2SiO_4	Mn^{2+}	? (verde)	(>5 min)
$\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$	Intrínscico/ Ti^{4+}	460 – 470 (azul)	>20 s

Os silicatos são usados como matriz hospedeira em compostos dopados com Eu^{2+} e também como matriz para fósforos persistentes [81-83]. Especialmente, os silicatos de alumínio e magnésio alcalino terrosos e tem sido estudado a fundo. Um exemplo de fósforo de longa duração é o fósforo de CdSiO_3 que têm mais de 5h de duração. A descoberta do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ pelo Matsuzawa et al. (1996) e Murayam et al. (1994) marcou o começo de pesquisas para diferentes e melhores materiais luminescentes persistentes [84]. Ultimamente o número de matrizes hospedeiras tem crescido. Depois de 1995 as pesquisas de materiais luminescentes permaneceram em aluminatos com persistência [85]. Demorou alguns anos para aparecer outras matrizes hospedeiras eficientes. Até o presente momento somente 10% dos fósforos persistentes são a base de aluminatos como host e 25% são fósforos dopados com Eu^{2+} (Fig. III. 8 e III. 9). Além disso, a banda larga de emissão depende fortemente da rede hospedeira e pode ser modificada alterando a composição da rede hospedeira ou o local de coordenação do íon. A luminescência persistente pode ser induzida através da excitação em seu estado de menor energia $4f^6 5d^1$ que torna favorável as condições onde a energia de excitação é limitada [86].

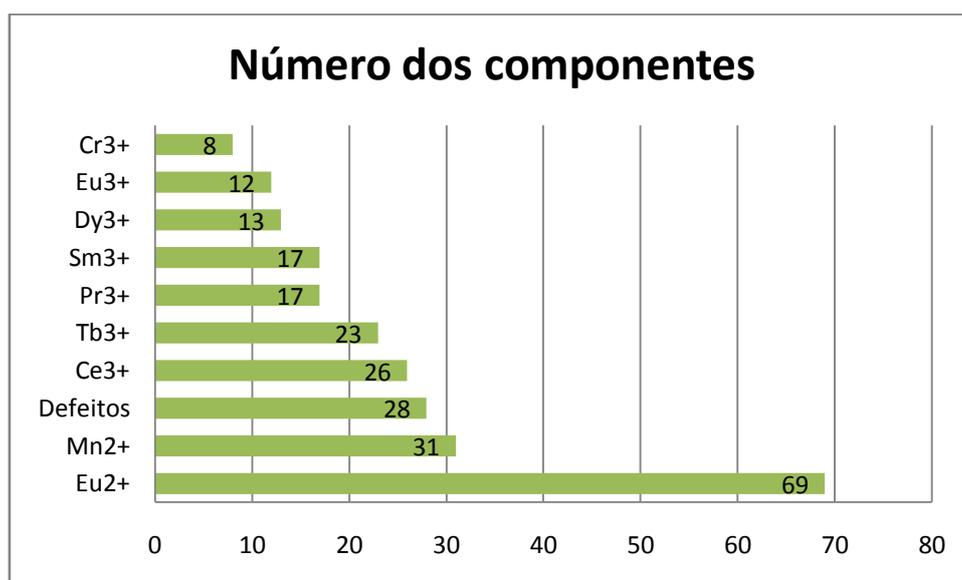


FIGURA III. 8 - Número de conhecidos compostos de luminescência persistente usado como íons ativadores [79].

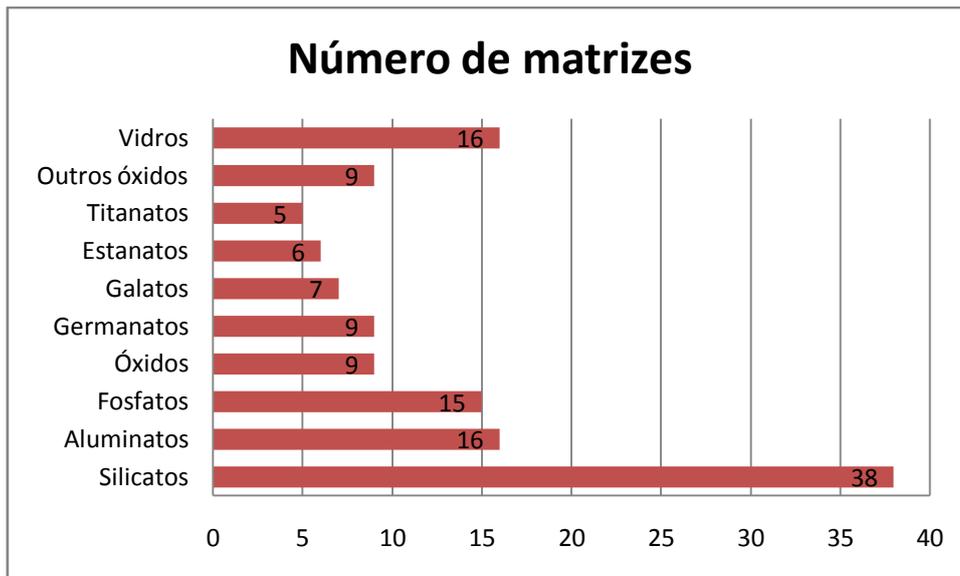


FIGURA III. 9 - Número de matrizes onde a luminescência persistente foi relatada [79].

IV – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram preparados os fósforos de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$, através do método proposto de sol-gel combinado ao de sais fundidos. A seguir serão detalhados os métodos de preparação utilizados neste estudo.

IV.1- Método de Preparação

IV.1.1- Materiais de Partida

Os materiais de partida para a síntese de silicatos de cálcio e magnésio dopado com európio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$) e co-dopados com disprósio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$) utilizados na preparação dos fósforos pelo método proposto estão relacionados na Tab.4. O HCl utilizado na síntese foi de grau P.A.

TABELA 4 – Materiais de partida de reagentes químicos e suas procedências.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PROCEDÊNCIA	PUREZA (%)
Silicato de Sódio pentahidratado	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,99
Óxido de Cálcio	CaO	Vetec	99,99
Óxido de Magnésio	MgO	Merk	99,99
Óxido de Európio	Eu_2O_3	CSTARM	99,99
Óxido de Disprósio	Dy_2O_3	Rhodia	99,99
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	Merk	—
Nitrato de Prata	AgNO_3	Vetec	—

IV.2- Preparação de soluções

IV.2.1- Solução de Na₂SiO₃

O Na₂SiO₃.5H₂O foi dissolvida em água destilada sob agitação, resultando em uma solução límpida de concentração 70,77 g.kg⁻¹.

IV.2.2- Solução de cloretos de Ca, Mg, Eu e Dy

Primeiramente os óxidos de cálcio, magnésio, európio e disprósio foram tratados a 900°C por 1h e dissolvidos separadamente sob agitação em solução de ácido clorídrico 12M.

IV.3 - Síntese dos materiais

IV.3.2 - Método de sol-gel combinado ao de sais fundidos (CaMgSi₂O₆:Eu²⁺)

Soluções de silicato de sódio e de cloretos de cálcio, magnésio e európio foram misturadas por agitação constante, para obtenção de uma solução límpida da mistura das matérias primas, resultando num pH = 3. A solução resultante foi deixada em repouso por aproximadamente 2h para a gelatinização da sílica. O gel obtido foi seco em chapa de aquecimento e posteriormente calcinado a 900°C por 1h e em seguida lavada com água destilada até teste negativo para íons cloreto utilizando-se AgNO₃. Após a lavagem, o material foi novamente seco e calcinado a 900°C durante 3h, sob atmosfera redutora num forno de tubo em atmosfera de Ar/H₂ (95:5). Amostras de silicato de cálcio e magnésio dopados com európio (CaMgSi₂O₆:Eu²⁺), foram sintetizadas variando-se o teor de európio em 0,03; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,10 mol%, para obtenção do CaMgSi₂O₆:Eu²⁺ e estão relacionadas na Tab.5.

TABELA 5 – Relação das amostras preparadas pelo método de sais fundidos de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+/3+}$

AMOSTRA	VARIAÇÃO Eu_2O_3 (mol%)
CMS:Eu - 03	0,03
CMS:Eu - 04	0,04
CMS:Eu - 06	0,06
CMS:Eu - 08	0,08
CMS:Eu - 10	0,10

Na Fig. IV.1 é mostrado o fluxograma do processo de síntese com detalhamento das etapas.

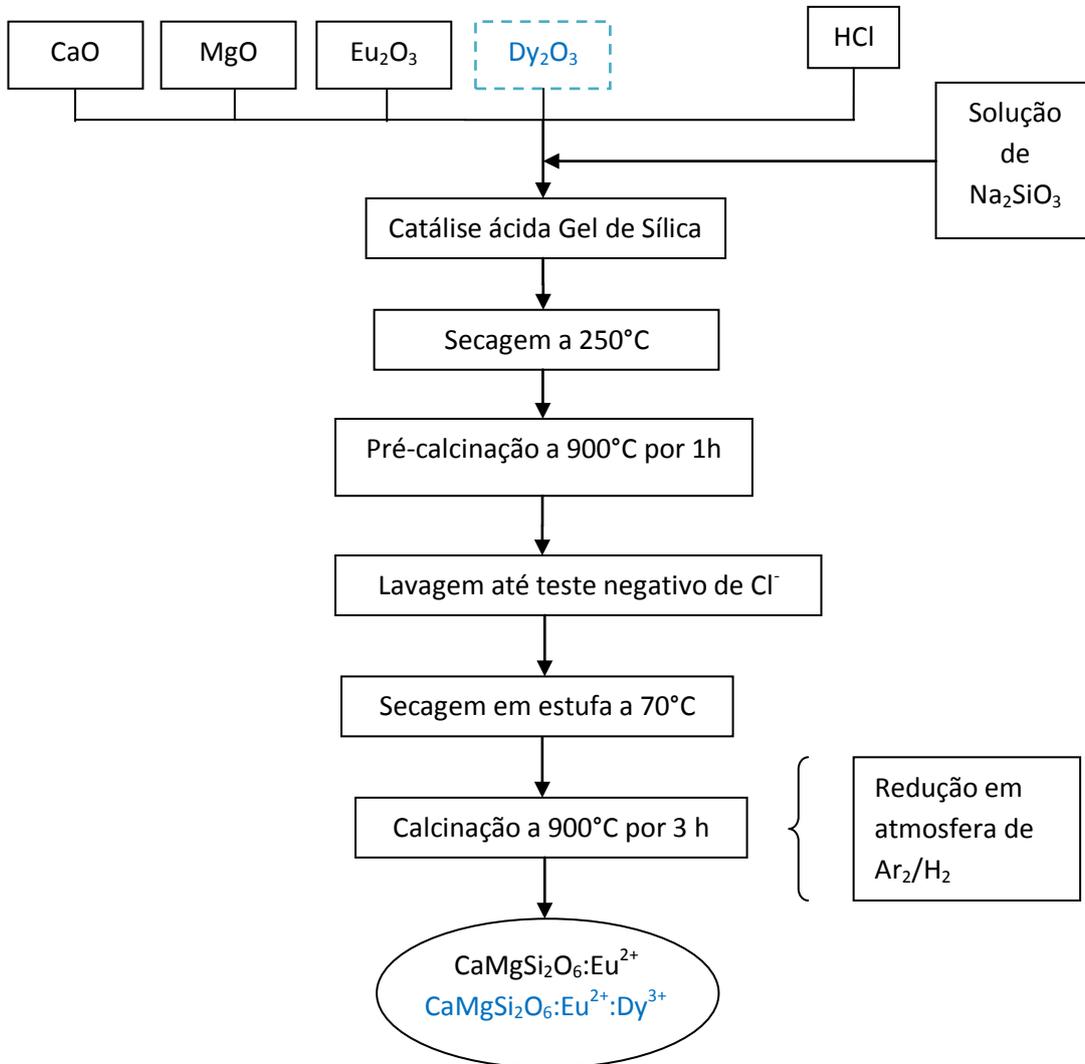


FIGURA IV.1 - Fluxograma da obtenção do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ - método de sol-gel combinado com sais fundidos.

IV.3.3 - Método sol-gel combinado com sais fundidos (CaMgSi₂O₆:Eu²⁺:Dy³⁺)

Amostras de CaMgSi₂O₆:Eu²⁺:Dy³⁺, também preparadas seguindo o mesmo procedimento apresentado na Fig IV.1 com teor de Eu²⁺ de 0,10 mol% foram co-dopadas com disprósio acrescentando-se a solução de cloreto de disprósio, as proporções de Eu/Dy foram de 1:1 e 1:2 e estão relacionadas na Tab. 6 .

TABELA 6 – Relação das amostras preparadas pelo método sol-gel combinado ao de sais fundidos do CaMgSi₂O₆:Eu²⁺:Dy³⁺

AMOSTRA	RELAÇÃO MOLAR DE Eu/Dy (%)
CMS:Eu:Dy – 1-1	1:1
CMS:Eu:Dy - 1-2	1:2

IV.5 - Caracterização dos materiais obtidos

Os materiais sintetizados, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$, foram caracterizados utilizando-se as técnicas descritas a seguir.

IV.5.1 - Análise térmogravimétrica e termodiferencial (ATG-ATD)

Uma pequena amostra do pó seco à 250°C conforme mostrado no procedimento da Fig. IV.1 do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ foi recolhida para efetuar a análise de ATG-ATD, no equipamento SETARAM TG-DTA para a determinação da temperatura de formação da fase cristalina, para assim ser estabelecida uma temperatura certa para a calcinação das amostras preparadas.

IV.5.2 - Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ foram efetuados no difratômetro de raios X modelo MultiFlex, Rigaku com ânodo de cobre ($\text{Cu-K}\alpha = 1.54018 \text{ \AA}$) na faixa angular entre 20-60° e velocidade de 2° graus por min. Os dados para o cálculo do tamanho médio de cristalito foram obtidos por um programa apropriado de aquisição e tratamento de dados Peak Search acoplado ao difratômetro de raios x e inseridos na equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Na qual, D é o tamanho médio dos cristalitos; K é uma constante com valor igual a 0,94; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada Cu- $\text{K}\alpha$ (1,54 Å); β é o alargamento do perfil a meia altura e $\cos \theta$ é o cosseno do ângulo de Bragg. Para o $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ foi utilizado o ângulo de 29,91° (hkl: 221).

IV.5.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a morfologia dos pós de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ amostras foram depositadas numa fita de carbono dupla face aderida no porta-amostras e observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio TableTop modelo TM3000, marca Hitashi e Philips DX-30 com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado.

IV.5.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de emissão e excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ foram registrados em temperatura ambiente (298 K) utilizando um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog 2 com monocromadores duplos de 0,22m e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação no intervalo de 200 a 750 nm. Todas as medidas foram registradas com filtro na região do ultravioleta de 370 nm, as fendas entre 1 e 3 mm, passo de 0,3 nm, e tempo de integração de 0,5 seg. Todos os experimentos de luminescência foram realizados no laboratório de elementos do bloco-f no IQ-USP.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sintetizadas de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ obtido pelo método de sol-gel combinado ao de sais fundidos, foram caracterizadas pelas técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), difração de raios – X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de luminescência.

V.5.1 - ATG-ATD da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$

Na Fig. V.1 são mostradas as curvas de ATG e ATD da amostra CMS:Eu – 10 após à secagem a 250°C , conforme mostrado no fluxograma da Fig.IV.1. Verifica-se que há uma variação de massa de 29,63% no intervalo de temperatura entre 25 – $824,53^\circ\text{C}$, que pode ser atribuído ao processo de desidratação do gel. Na curva da análise térmica diferencial, observa-se um pico exotérmico na temperatura de 765°C , que pode ser atribuído à cristalização da fase diopsita de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ e praticamente a 824°C não há mais perda de massa. Assim, adotou-se a temperatura de 900°C para calcinação das amostras estudadas.

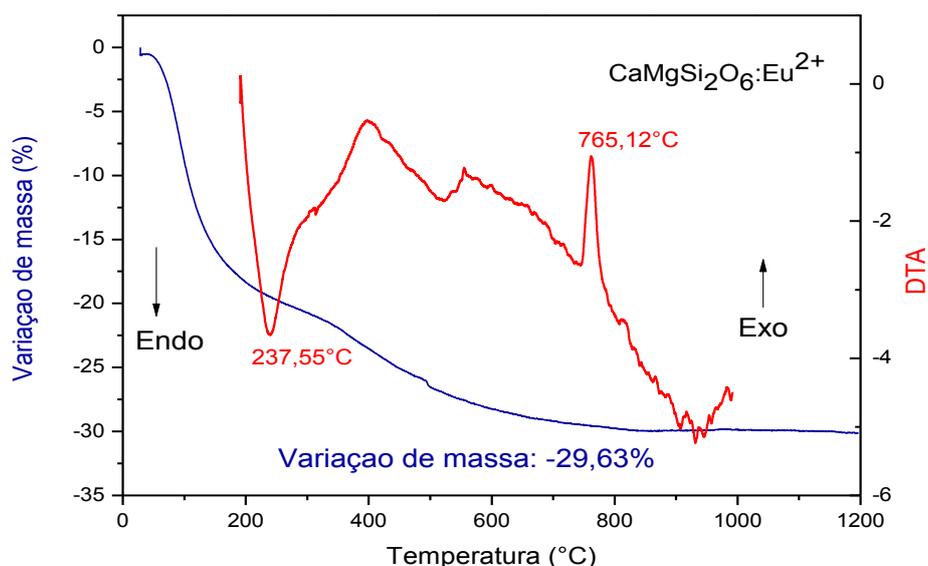


FIGURA V.1 - Curvas de ATG e ATD do pó seco da amostra CMS:Eu – 10.

V.5.2 - Difração de raios X da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$

A difração de raios X foi usada como ferramenta de estudo na caracterização do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ para observar sua fase cristalina principal para comparar com os padrões JCPDS. A Fig. V.2 mostra o difratograma da amostra CMS-03 onde são observados picos bem definidos de uma fase cristalina e que foram identificados comparando-se aos da ficha JCPDS de 78-1390, como fase diopsita, porém identificou-se também uma fase secundária de SiO_2 quartzo de acordo com o padrão (JCPDS 86-1564). A presença desta fase pode ser atribuída provavelmente ao excesso de sílica na etapa de síntese formando esta fase segregada.

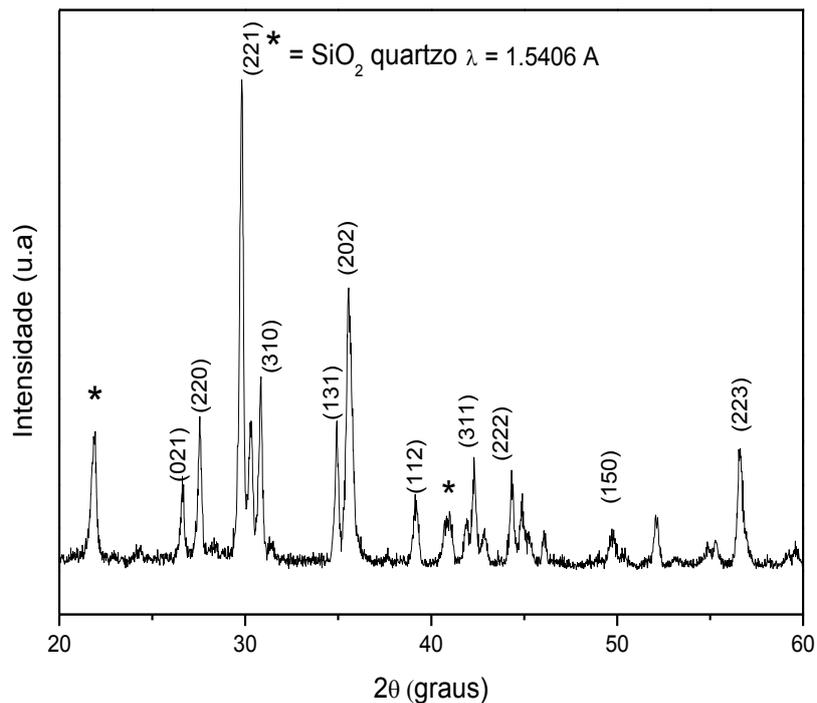


FIGURA V.2 Difratograma de raios – X da amostra CMS:Eu-03.

Na Fig.V.3 são apresentados os difratogramas das amostras com variações das concentrações de Eu_2O_3 em (0,04; 0,06; 0,08 e 0,10 mol%), conforme Tab.5. Pode se observar picos bem definidos e cristalinos identificado

na ficha JCPDS 79-1498, mostrando a fase principal como diopsita, assim como na amostra CMS:Eu-03 (Fig. V.2). Em todos os padrões de DRX, as amostras também apresentaram como fase secundária, a SiO₂ quartzo em 22,10°. Embora o excesso de sílica apareça nos difratogramas, não há observações de que este prejudique a performance do material [17]. O tamanho de cristalito CaMgSi₂O₆:Eu²⁺ da amostra CMS:Eu-03 foi determinado pela equação de Scherrer apresentou tamanho médio de 5,3 nm.

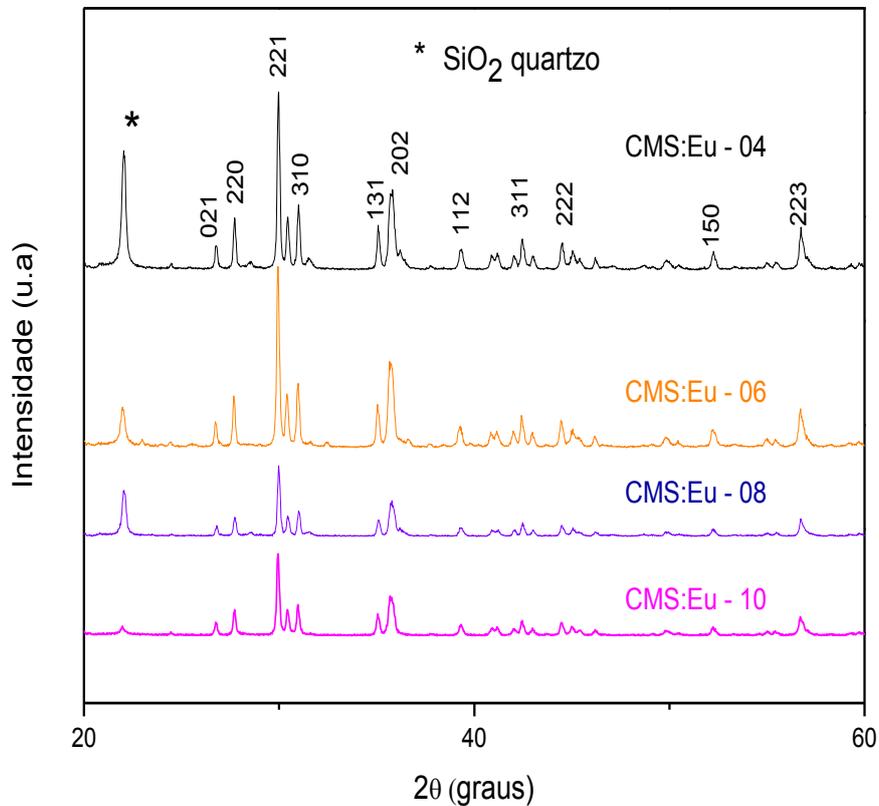


FIGURA V.3 Difratogramas de raios- X das amostras: CMS-04; CMS-06, CMS-08 e CMS-10.

V.5.3 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$

Na Fig.V.4 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra CMS:Eu-03. Observa-se um aglomerado de morfologia heterogênea com partículas aciculares (agulhas) de tamanho, em comprimento inferior a $5\ \mu\text{m}$ e aglomerados de morfologia irregular com partículas de aparência de folhas, esferas, bastões e rígida. Observa-se na micrografia que o método produz pós de tamanho da ordem de μm , porém o tamanho de cristalito, determinado pelo método de Scherrer foi da ordem de nm, conforme citado anteriormente.

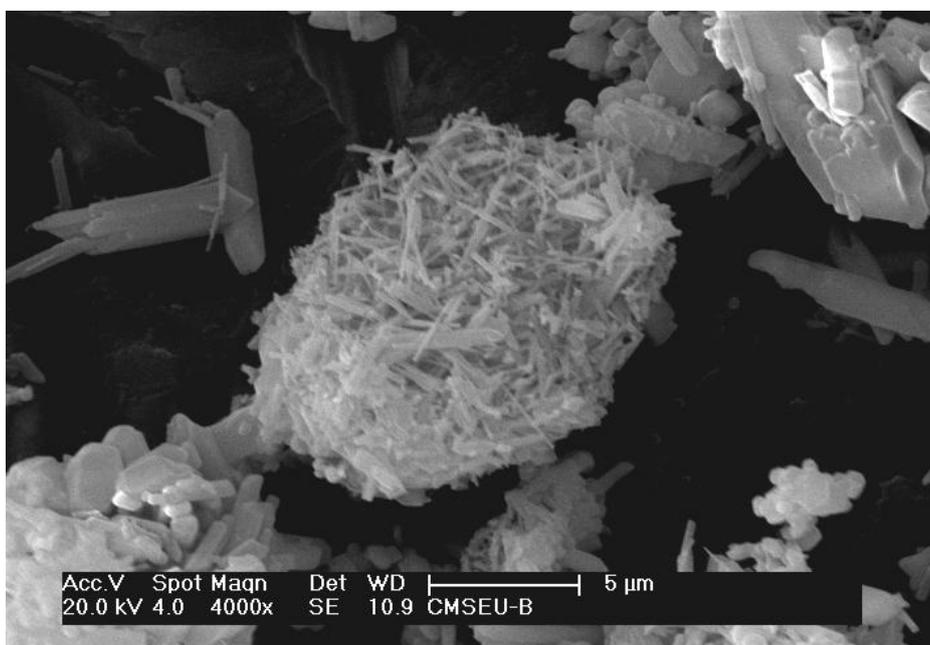


FIGURA V.4 - Micrografia obtida por MEV da amostra CMS:Eu-03.

Na Fig. V.5 as micrografias das amostras CMS:Eu-04 (a); CMS:Eu-06 (b); CMS:Eu-08 (c) e CMS:Eu-10 (d) respectivamente, apresentam distribuição de aglomerados de morfologia heterogênea com partículas aciculares com tamanho em comprimento, menor que $10\ \mu\text{m}$ e observa-se também aglomerados de morfologia irregular de aparência folhas e bastões com partículas aparentemente arredondadas de tamanho menor que $5\ \mu\text{m}$.

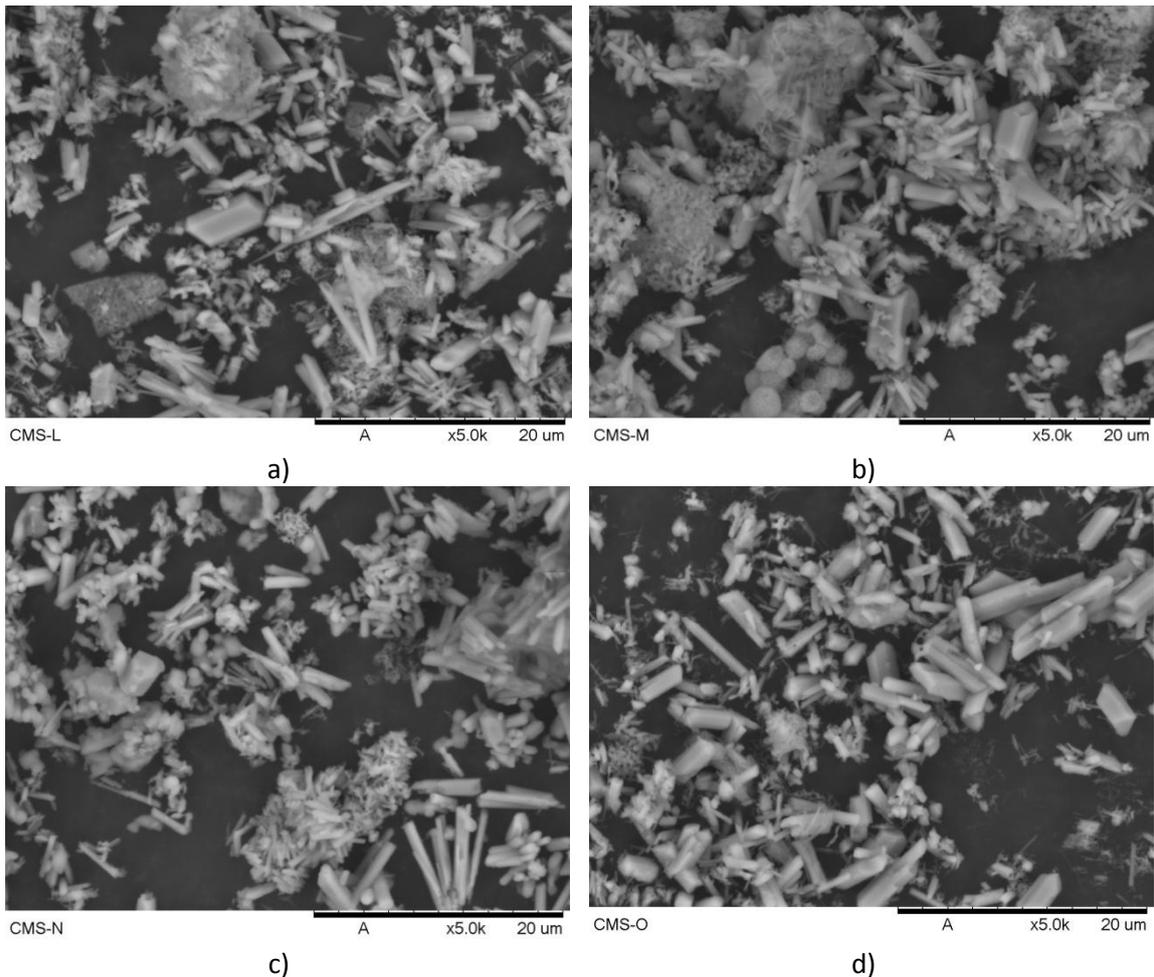


FIGURA V.5 Micrografias das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ com variação de Eu_2O_3 ; a) 0,04; b) 0,06; 0,08 e d) 0,10 mol %.

De acordo com Akat'eva que preparou fósforos de terras raras a base de silicato de cálcio pelo método de spray pyrolysis [85], onde foi reportado uma distribuição de partículas envolvendo diferentes fases. A alta temperatura levou a uma sinterização do produto final e sabe-se que a metodologia afeta a morfologia e a composição das fases [87]. Por exemplo, cristais de agulhas da fase óxido contém íons lantanídeos (III) cristalizados na superfície do silicato de cálcio e a morfologia de grãos arredondados são de íons terras raras. Assim, sugere-se que a morfologia envolvida nas micrografias podem ser cristais de óxidos lantanídeos.

V.5.4 - Espectroscopia de fotoluminescência da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$

O estudo das propriedades fotoluminescentes na região do UV-Vis foi feita com objetivo de se conhecer estas propriedades e avaliar estes materiais do ponto de vista de aplicação. Na análise de fotoluminescência, do composto CMS:Eu-03, o espectro de emissão foi monitorado em 393 nm sendo mostrado na Fig. V. 6 este exibe picos finos entre 575 e 706 nm característicos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-5$) do íon Eu^{3+} . Deve-se ressaltar que a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é menor que a da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, indicando que o íon Eu^{3+} se encontra em um sítio com centro de inversão. Observa-se também uma banda larga na região de 450 nm que pode ser atribuída tanto a defeitos da matriz, formados por compensação de carga ao se introduzir íons Eu^{3+} no sítio de Ca^{2+} como a presença de Eu^{2+} que pode ter sido formado durante a síntese. A banda larga pode também ser relativa a transferência de energia do ligante para o metal de modo ineficiente na configuração $4f^6$ ou a formação ineficiente do íon Eu^{2+} .

O espectro de excitação na Fig. V.7 foi monitorado em 583,5 nm exibe as bandas finas oriundas das transições $4f \leftrightarrow 4f$ do íon Eu^{3+} . A transição de maior intensidade é a $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em 392 nm. Observa-se uma banda larga relativa à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $\text{O}^{2-} (2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ na região de 250 nm.

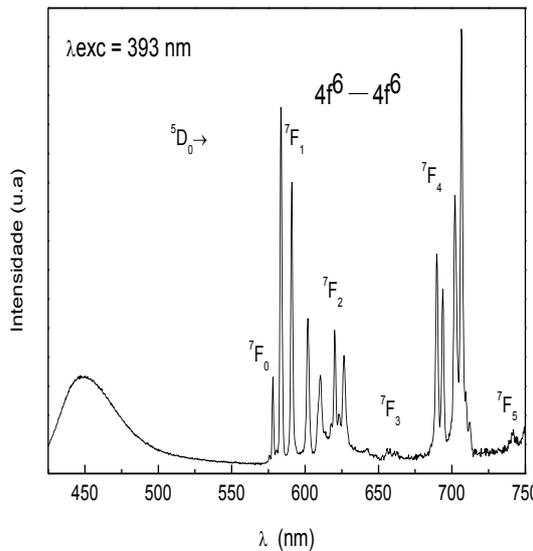


FIGURA V.6 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com excitação monitorada em 393 nm.

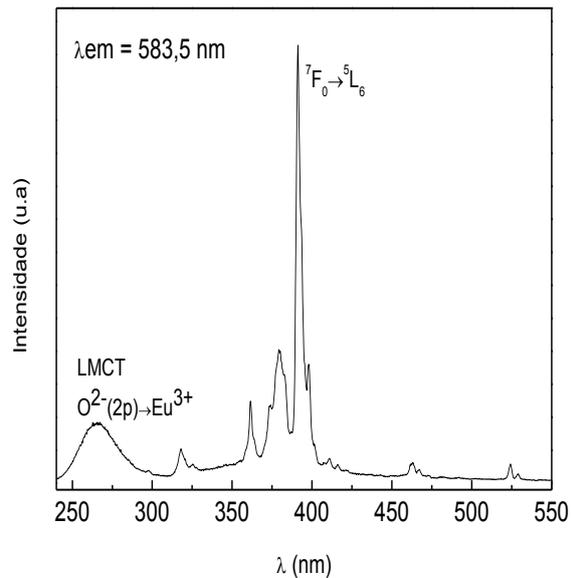


FIGURA V.7 - Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com emissão monitorada em 583,5 nm.

O espectro de emissão na Fig. V.8 monitorado em 345 nm apresenta uma banda em 450 nm relativa à emissão do íon Eu^{2+} , indicando a redução parcial do Eu^{3+} para Eu^{2+} . Na Fig. V.9 tem-se o espectro de excitação monitorando a emissão do Eu^{2+} em 448 nm indica a banda de absorção do Eu^{2+} e ainda um ombro relativo a uma transição do Eu^{3+} em 393 nm, indicando que ocorre transferência de energia parcial do Eu^{3+} para o Eu^{2+} . Esta banda larga é atribuída a transição interconfiguracional $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8\text{S}_{7/2}$) e a emissão é no azul. Pode-se evidenciar da análise do espectro que o íon Eu^{2+} ocupa o sítio do Ca^{2+} em apenas um sítio de simetria.

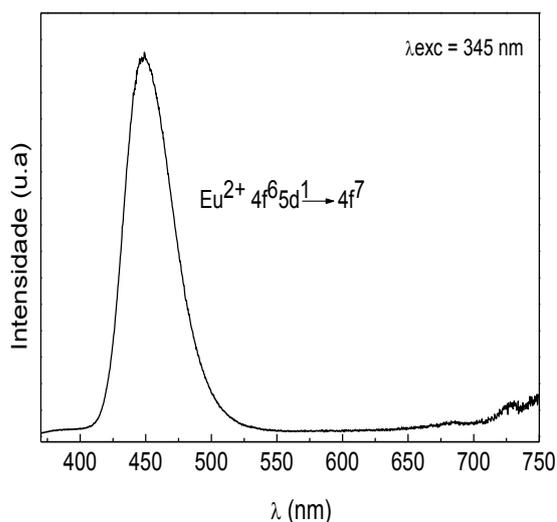


FIGURA V.8 Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com excitação monitorada em 345 nm.

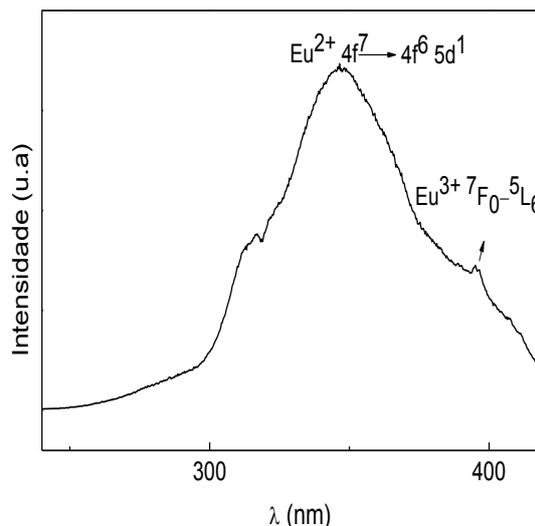


FIGURA V.9 Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrado com emissão monitorada em 448 nm.

Os espectros a seguir são do composto $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ com diferentes variações de concentração de Eu_2O_3 de 0,04; 0,06; 0,08 e 0,10 respectivamente. Os espectros de emissão foram registrado com excitação monitorada em 267 e 350 nm e os espectros de excitação foram registrados com emissão monitorada em 450 e 583,7 nm. Na Fig. V.10 os espectros de emissão exibem banda de 446 - 500 nm e perfis idênticos da banda de emissão do íon de Eu^{2+} , nota-se que apesar de ser excitado no Eu^{2+} não é possível ver a emissão do Eu^{3+} , ou seja, não há transferência de energia do Eu^{2+} para o Eu^{3+} independente das concentrações de teor do európio

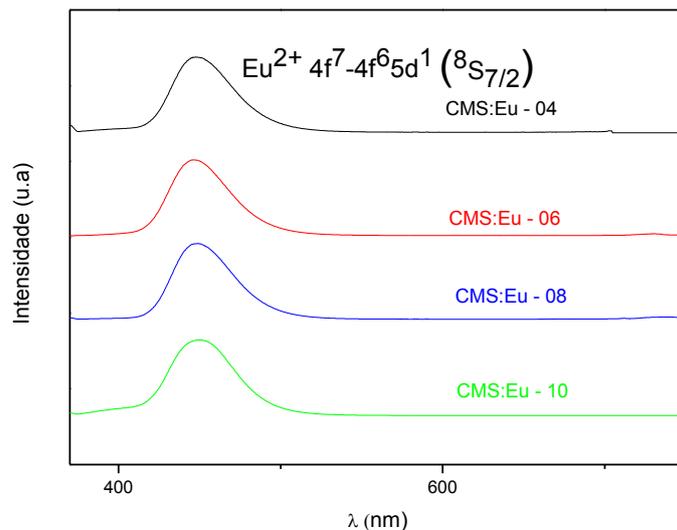


FIGURA V.10 - Espectros de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com excitação monitorada em 350 nm.

Na Fig. V.11 é apresentado os espectros de emissão com excitação registrada em 267 nm, os espectros também apresentam perfis idênticos e picos finos entre 577- 693 nm característico da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, do íon Eu^{3+} . E observa-se diferentes intensidade da banda larga na região de 400 - 500 nm que é atribuída a e emissão do íon Eu^{2+} , ou seja, ocorre transferência do Eu^{3+} para o Eu^{2+} quando excitado em 267 nm. Todavia vale ressaltar que essa transferência é pouco eficiente.

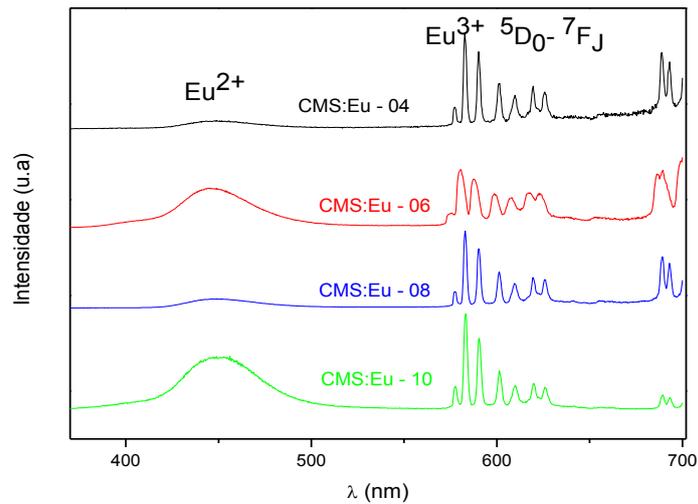


FIGURA V. 11 Espectros de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com excitação monitorada em 267 nm.

Na Fig. V.12 observa-se perfis idênticos em 350 nm da banda de absorção do Eu^{2+} atribuída à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ e uma pequena banda em 395 nm atribuída à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} evidenciando a mistura de estados de oxidação $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ presente na matriz, devido ao processo de redução não totalmente eficiente.

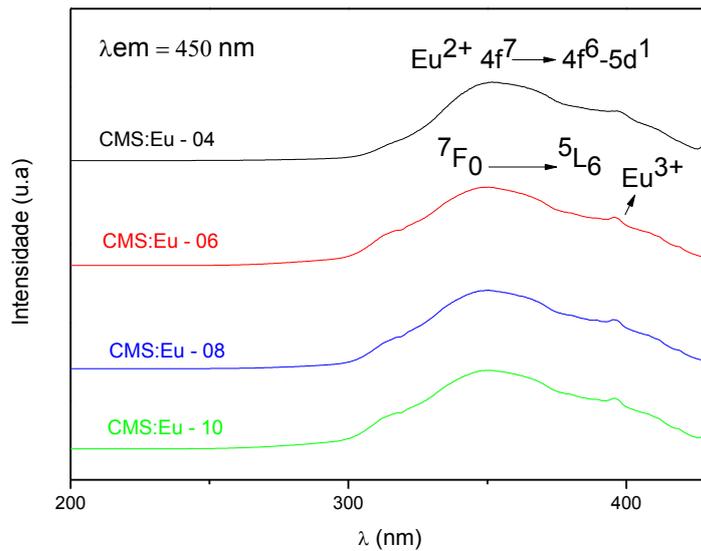


FIGURA V. 12 - Espectros de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ registrados com emissão monitorada em 450 nm.

Na Fig. V. 13 o espectro de excitação exibe bandas finas da transição $4f \leftrightarrow 4f$ do íon Eu^{3+} que representa a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 390 e 395 nm. Também observa-se uma banda larga relativa à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ com máxima absorção em 268 nm. Em 464 nm observa-se um pico pequeno referente à transição; ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. E em 523 nm também observa-se um pico pouco intenso atribuído à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ do íon Eu^{3+} ($4f^6 \rightarrow 4f^6$).

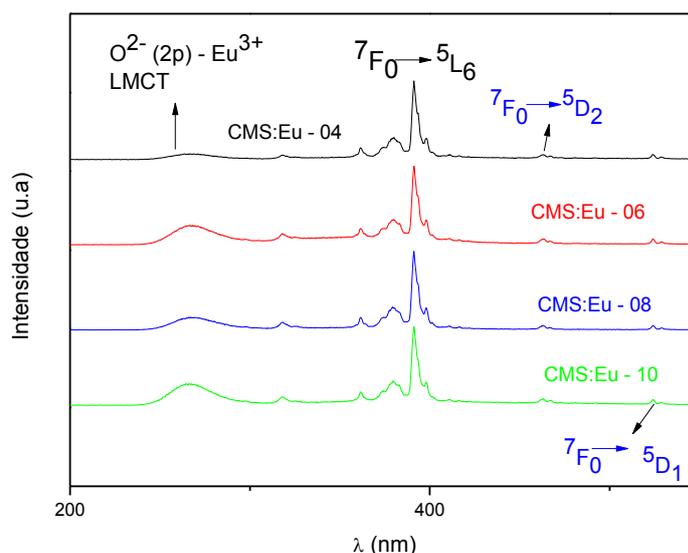


FIGURA V. 13 - Espectros de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+/3+}$ registrados com emissão monitorada em 582,7 nm.

Na Fig. V. 14 é apresentado uma ampliação entre 200 – 300 nm da banda larga relativa à transição de transferência de carga ligante metal $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ com máximo de absorção em 268 nm. A LMCT ($\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) são transições eletrônicas proveniente de estados do ligante para estados localizados sobre o íon metálico central. Essas transições de carga são permitidas como transições eletrônicas puras e são observadas nos espectros como bandas largas geralmente com alta intensidade. Todavia, vale ressaltar que as variações do teor de Eu_2O_3 em cada amostra foram feitas qualitativamente, embora neste caso a intensidade aumente conforme o aumento do teor de Eu_2O_3 é importante ressaltar que não há até a

porcentagem de 0,10 mol% uma supressão de luminescência por concentração.

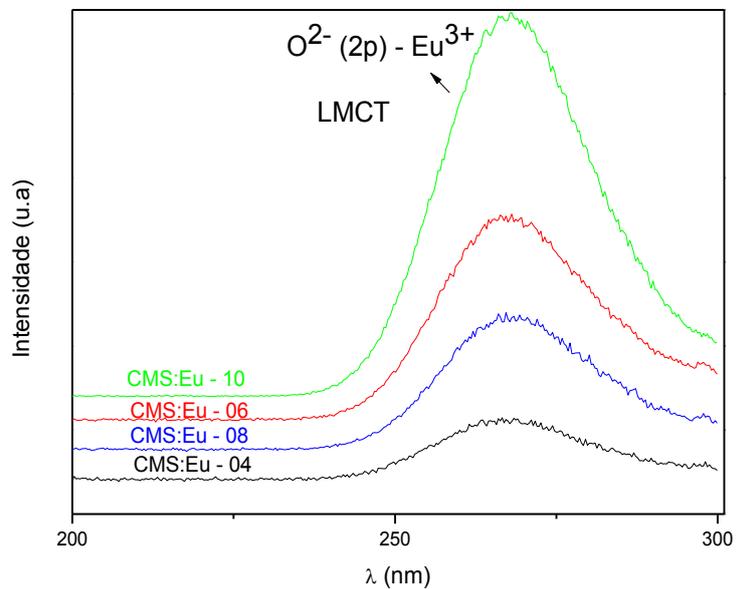


FIGURA V. 14 - Espectros de excitação do CaMgSi₂O₆:Eu²⁺ registrados com emissão monitorada em 582,7 nm com ampliação entre 200 - 300 nm.

VI - Resultados do fósforo $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

VI. 1 - Difração de raios – X da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

O difratograma da Fig. VI. 1 apresenta um material cristalino no qual a diopsita é a fase principal, sendo os picos do padrão de difração de raio – X da ficha JCPDS 78 – 1390. E verifica-se a presença de um pico de SiO_2 como fase secundária em 2θ aproximadamente 22° .

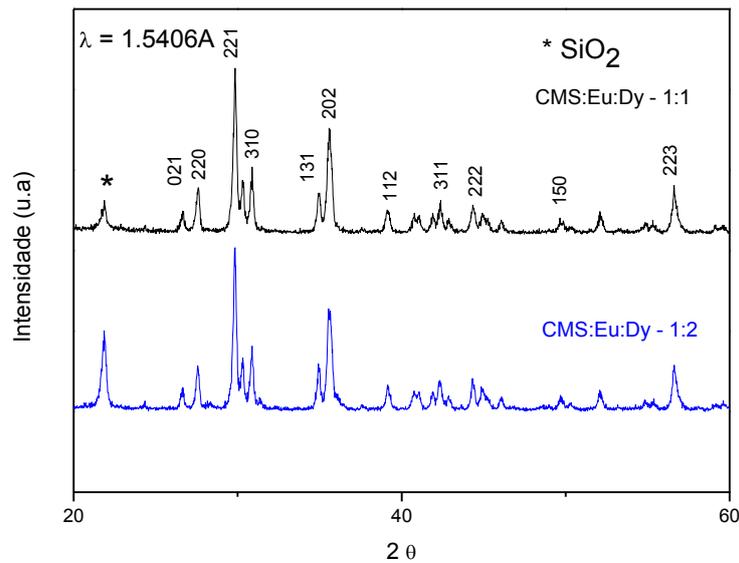


FIGURA VI.1 - Difratograma das amostras CMS:Eu:Dy – 1:1 e CMS:Eu:Dy – 1:2 reduzidas a 900°C por 3h em atmosfera controlada de H_2/Ar_2 .

VI. 2 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

A Fig. VI. 2 mostra a micrografia da amostra CMS:Eu,Dy – 1:1, onde verifica-se a presença de um aglomerado de partículas heterogêneas composto por partículas finas de morfologia acicular e bastonetes.

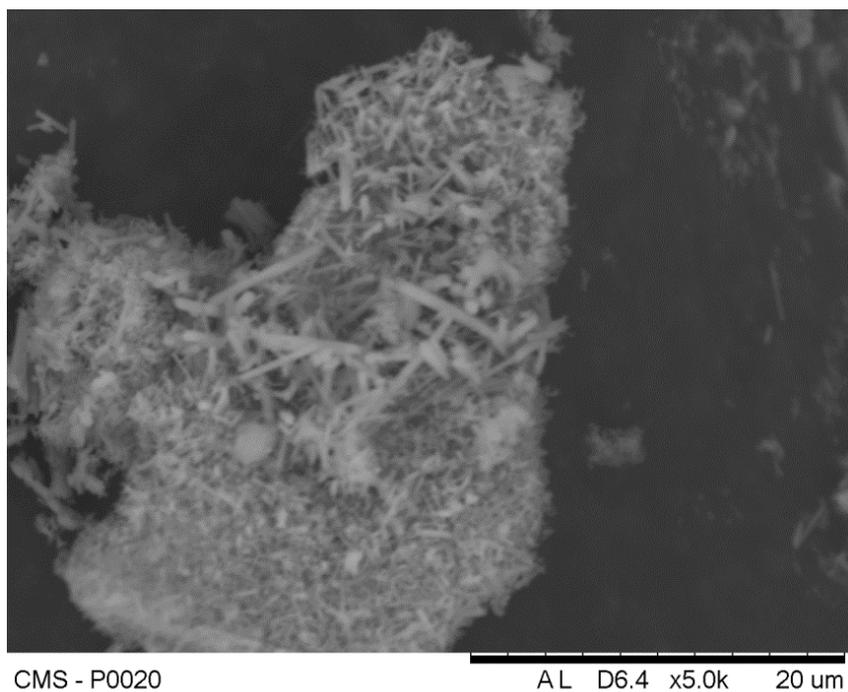


FIGURA VI. 2 - Micrografia obtida por MEV da amostra CMS:Eu:Dy – 1:1.

Na Fig. VI. 3 é mostrado a micrografia da amostra CMS:Eu:Dy – 1:2, onde verifica-se a heterogeneidade da morfologia do material observando –se a presença de várias partículas finas de morfologia acicular e bastonetes que estão dispersas. Observa-se também que estes aglomerados são muito pequenos, menores que 20 μm com aparência fraca.

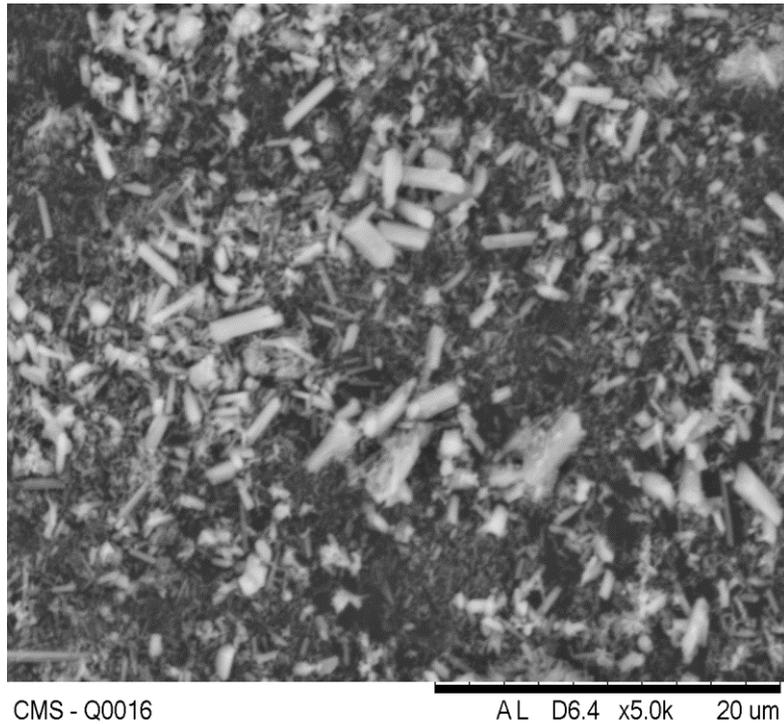


FIGURA VI. 3 - Micrografia obtida por MEV da amostra CMS:Eu:Dy – 1:2

Na Fig.VI. 4 é mostrado a área de análise (indicado pelo círculo amarelo), por EDS da amostra CMS:Eu:Dy – 1:1. Esta técnica determina qualitativamente os elementos químicos presentes na amostra, e identificando os elementos presentes na área analisada. Na amostra presente, é possível observar picos referentes ao cálcio, magnésio e silício da diopsita. Não foram observados picos referentes ao óxido de európio bem como o disprosio o que pode indicar a baixa concentração para o nível de detecção do aparelho.

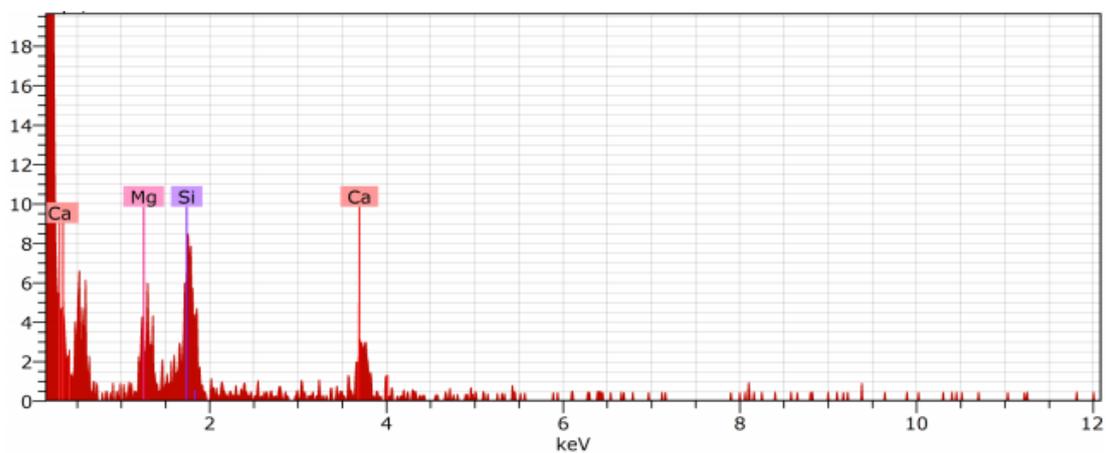
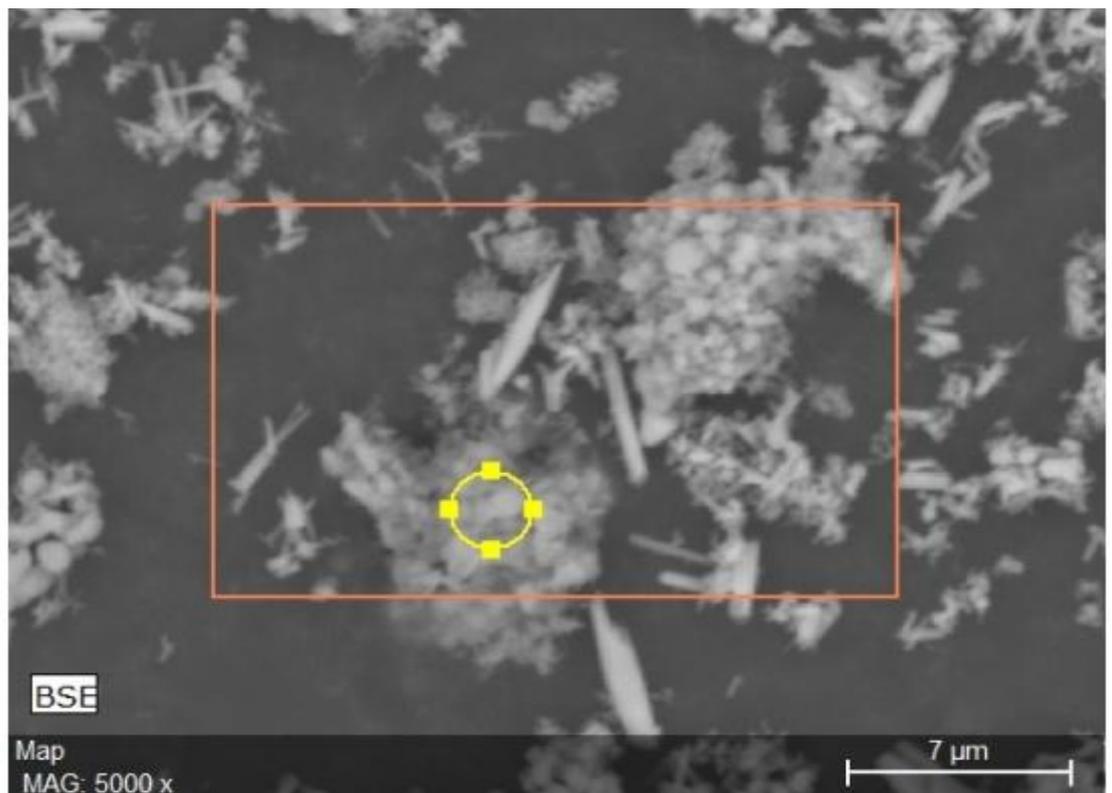


FIGURA VI. 4 Micrografia por EDS da amostra CMS:Eu:Dy – 1:1

VI. 3 - Espectroscopia de fotoluminescência da amostra $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$

Na análise de fotoluminescência do composto na Fig. VI. 5 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2), observa-se no espectro a presença da banda em 450 nm que é relativa à emissão do íon Eu^{2+} atribuída à transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ e quando o composto é excitado em 393 nm observa-se também os picos relativos a emissão do Eu^{3+} indicando que a redução não foi completa neste material.

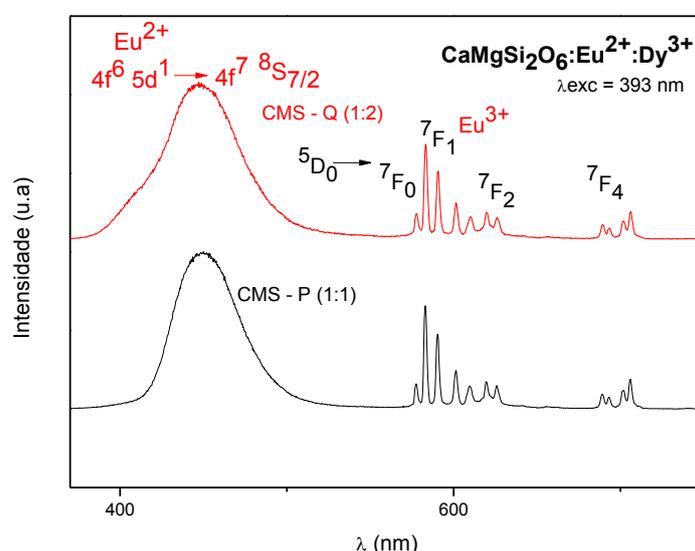


FIGURA VI.5 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com excitação monitorada em 393 nm.

A seguir na Fig.VI. 6 tem-se a comparação dos espectros de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1) e espectro do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ sem a presença de Dy, ambos com excitação monitorada em 393 nm. Observa-se que no espectro sem a presença do íon Dy^{3+} ocorre transferência de energia do Eu^{3+} para o Eu^{2+} e apresenta centro de inversão em relação ao íon európio. Por outro lado, a presença do íon Eu^{3+} pode indicar também a ausência da transição $4f \leftrightarrow 4f$ e isto pode ocorrer devido ao

processo não radiativo pelo íon Eu^{2+} , o qual possui transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ que é uma transição permitida e tem tempo de vida curto ($1\mu\text{s}$) em relação a transição $4f \rightarrow 4f$ do íon Eu^{3+} (ms) [88,89]. O espectro com íon Dy^{3+} apresenta maior intensidade em relação ao espectro que só apresenta o íon Eu^{2+} e isso pode indicar que há transferência de energia do Dy^{3+} para o íon Eu^{3+} .

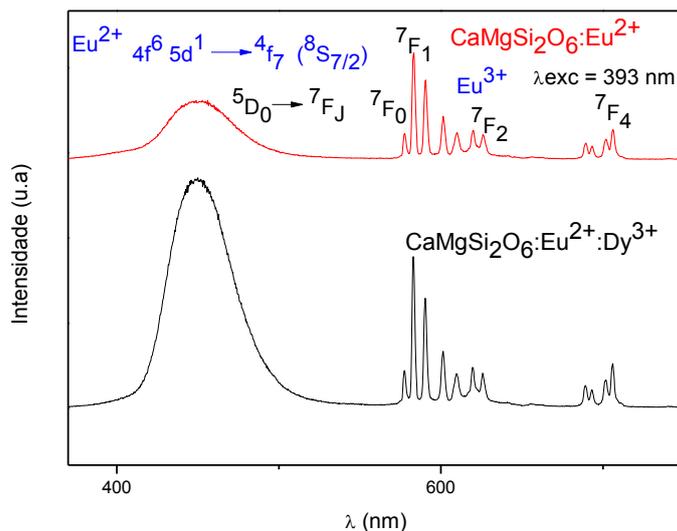


FIGURA VI.6 - Espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1) e espectro do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ sem a presença de Dy , com excitação monitorada em 393 nm.

O espectro de emissão do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) é mostrado na Fig. VI. 7 com excitação monitorada em 345 nm. Os espectros apresentam a uma banda em 450 nm atribuída a emissão interconfiguracional do íon Eu^{2+} , $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$ permitida pela regra da seleção.

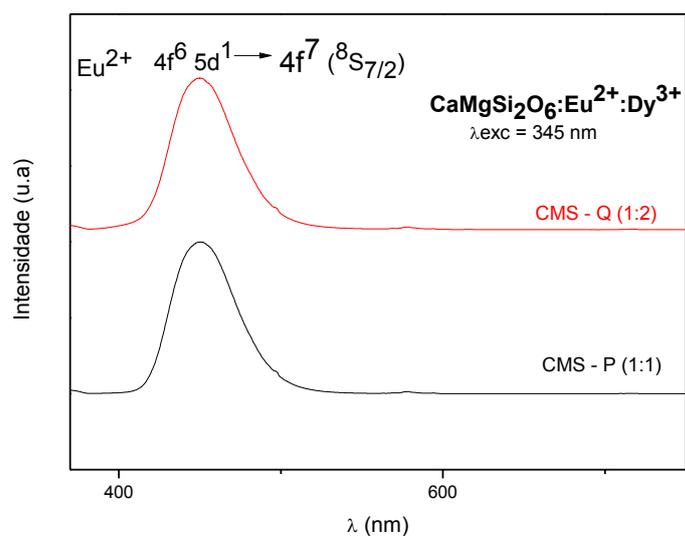


FIGURA VI. 7 - Espectro de emissão do CaMgSi₂O₆:Eu²⁺:Dy³⁺ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com excitação monitorada em 345 nm.

Na Fig. VI. 8 tem-se os espectros de excitação do CaMgSi₂O₆:Eu²⁺:Dy³⁺ com emissão monitorada em 583,5 nm apresenta uma banda relativa à transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) do Eu³⁺ em 266 nm. Observa-se também um pico em 387 nm referente ao íon Eu³⁺ e é possível verificar em 447 nm a transferência de energia do Eu³⁺ para Dy³⁺ atribuída à transição ⁴H_{15/2} do íon Dy³⁺.

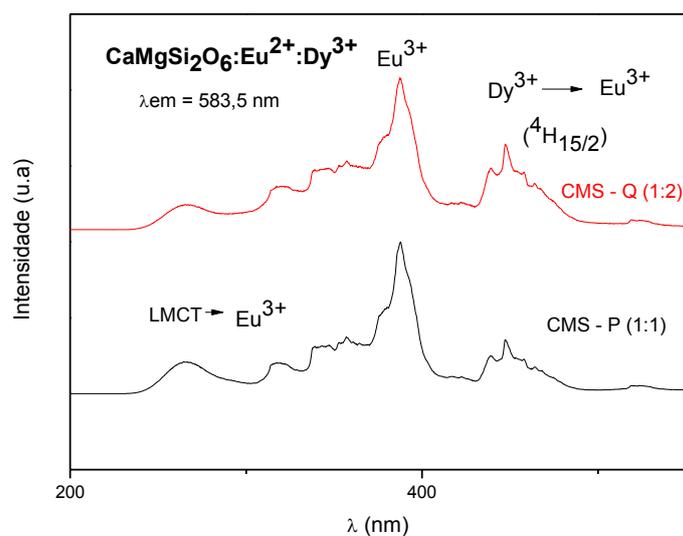


FIGURA VI. 8 - Espectro de excitação do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com emissão monitorada em 583,5 nm.

O espectro de excitação do fósforo de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$ na Fig.VI. 9 preparado pelo método de sol-gel combinado ao de sais fundidos com as concentrações de Eu/Dy (1:1 e 1:2) foram registrados com emissão monitorada em 448 nm a temperatura ambiente. O espectro exibe uma banda larga de 296 a 427 nm atribuída às transições interconfiguracional $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ do íon Eu^{2+} e apresenta perfis espectrais idênticos.

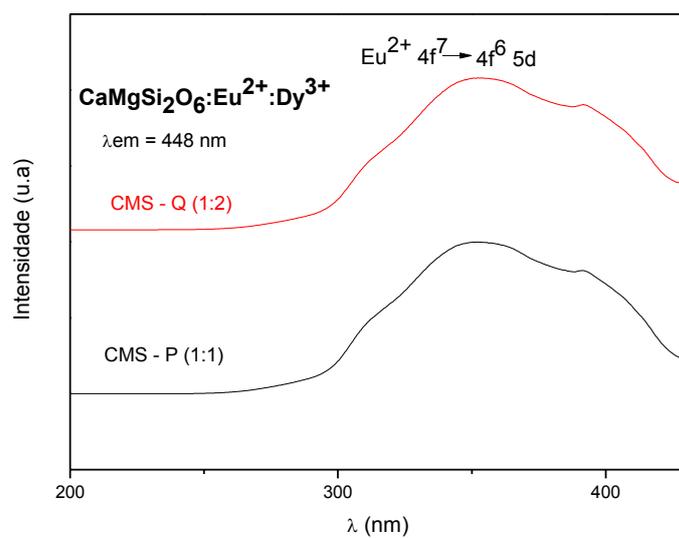


FIGURA VI. 9 - Espectro de excitação do CaMgSi₂O₆:Eu²⁺:Dy³⁺ com concentração de Eu/Dy (1:1 e 1:2) com emissão monitorada em 448 nm.

VI - CONCLUSÕES

Com base no que foi obtido durante a execução deste trabalho é possível concluir que:

1. O fósforo $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ foi preparado pelo método de sol-gel combinado ao de sais fundidos, a partir das matérias primas de Na_2SiO_3 , CaO , MgO e Eu_2O_3 .
2. Estrutura de diopsita, que é essencial como matriz hospedeira para dopar com Eu^{2+} característica do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, foi obtida após a calcinação a 900°C por 3h e posterior tratamento do material calcinado a 900°C em atmosfera redutora de composição $\text{Ar}:\text{H}_2$ de 95:5.
3. Difrátogramas das amostras mostraram também a fase secundária de SiO_2 quartzo, o que sugere que a composição estequiométrica não foram apenas o $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ mas sim excesso de SiO_2 no composto.
4. Nas micrografias obtidas por MEV do $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ foram observados aglomerados de tamanhos micrométricos de morfologia irregular e com partículas aciculares (agulhas) e aglomerados de partículas de morfologia flake, esféricas, bastonetes e agulhas.
5. Amostras CMS - 03; 04; 06; 08 e 10, dopadas com Eu em 0,03; 0,04; 0,06; 0,08 e 0,10 mol% apresentaram espectros de fotoluminescência de excitação e emissão com o mesmo perfil na faixa do UV-VIS, a temperatura ambiente.
6. Observou-se que a redução do európio para Eu^{2+} não foi totalmente efetiva, pois nos espectros de excitação uma banda larga em 365 nm

característico do Eu^{3+} foram identificados, além disso, as transições características da configuração $4f \rightarrow 4f$ foram observadas. Os espectros de emissão exibiram picos finos entre 575 e 706 nm característicos das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} . Verificou-se também uma banda larga relativa à transição de transferência de carga ligante metal na região de 250 nm. É importante ressaltar que no sistema $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ ocorreu transferência parcial de energia de Eu^{3+} para Eu^{2+} .

7. Os resultados dos espectros de fotoluminescência das amostras codopadas com disprósio, apresentaram perfis idênticos aos espectros de fotoluminescência, e as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ que são características do íon Eu^{3+} também foram observadas. Comparando-se o espectro de excitação da amostra com disprósio e sem disprósio, o primeiro apresentou diferença de intensidade nos picos de Eu^{2+} e Eu^{3+} o que indica que há transferência de energia do Dy^{3+} para o Eu^{3+} .
8. Os resultados dos espectros de fotoluminescência das amostras codopadas com disprósio, apresentou perfis idênticos aos espectros de fotoluminescência, observando - se a transferência de energia do Eu^{2+} para o Dy^{3+} quando a excitação é monitorada em 345 nm. Comparando-se o espectro de excitação das amostras com disprósio e sem disprósio observa-se que há uma diferença de intensidade nos picos de Eu^{2+} e Eu^{3+} o que indica que há transferência de energia do Dy^{3+} para o Eu^{3+} .

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar como sintonizar a cor de emissão do sistema $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, através de diferentes concentrações; metais dopantes e co-dopantes e excitação.
- Determinar as coordenadas de cor usando o diagrama de cromaticidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAIF, M. Synthesis of down conversion, high luminescent nano-phosphors materials based on new developed $\text{Ln}^{3+}:\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$ for latent fingerprint application. *J.Luminesc.*, V.135, p. 187-195, 2013.
- [2] LIANG, R; YAN, D; TIAN, R; YU, X; SHI, W; LI, C; WEI, M. Quantum dots-based flexible films and their application as the phosphor in white light emitting diodes. *Chem. Mater.*, V. 26, n. 8, p. 2595-2600, 2014.
- [3] STECKEL, J; HO, J; HAMILTON, C; XI, J; BREEN, C; LIU, W; ALLEN, P; SULLIVAN, S. Quantum dots: the ultimate down-conversion material for LCD displays. *J. Soc. Inform. Display*. V. 23, n. 7, 2015.
- [4] SCHMIECHEN, S; SCHNEIDER, H; WAGATHA, P; HECHT, C; SCHMIDT, P; SCHNICK, W. Toward new phosphors for application in illumination-grade white pc- LEDs: The nitridomagnesosilicates $\text{Ca}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Ce}^{3+}$; $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Eu}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]$. *Chem. Mater.* V. 26, n. 8, p. 2712-2719, 2014.
- [5] DINH, V, T. **Biomedical Photonics Handbook**. United States Book number 13:978-1-4200-8515, USA, 2014.
- [6] ROOP, R, C. **The Chemistry of Artificial Lighting Devices. Lamps, Phosphors, and Cathode Ray Tubes**. ISBN-0-444-81 709-3, The Netherlands, 1993.
- [7] ZHANG, Q; LI, B; HUANG, S; NOMURA, H; TANAKA, H; ADACHI, C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nat. photon.*, n.8 p. 326-332, 2014.
- [8] RANGARI, V, V; DHOBLE, S, J; Synthesis and photoluminescence studies of $\text{Ba}(\text{Gd}, \text{Ln})\text{B}_9\text{O}_{16}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) phosphors for n – UV LED lighting and display devices. *J. Rare Earths*, V. 33, n. 2, p. 140-147, 2015.
- [9] BAUR, J; SCHLOTTER, J, S. Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in

luminescence conversion LEDs Festkörperprobleme, **Adv. Solid State Phys.** V. 37 , n. 67 ,1998.

[10] LIN, Z; LIN, H; XU, J; HUANG, F; CHEN, H; WANG, B; WANG, Y. Highly thermal-stable warm w-LED based on Ce:YAG PIG stacked with a red phosphor layer. **J. Alloys.Comp.** V.649, p. 661-665, 2015.

[11] LEE, K, H; PARK, H, S; YOON, H, S; KIM, Y; JANG, H,G; IM, W,B. Bredigite-structure orthosilicate phosphor as a green component for white LED: the structural and optical properties, **Optics Express**. V. 20, n. 6, p. 6248-6257, 2012.

[12] SAHU, I, P; CHANDRAKAR, P; BANGHEL, R,N; BISEN, D, P; BRAHME, N; TAMRAKAR, R,K. Luminescence properties of dysprosium doped calcium magnesium silicate phosphor by solid state reaction method. **J. Alloys. Compd.** V.6, p.1329-1338, 2015.

[13] SHRIVASTAVA, R; KAUR, J; DUBEY, U; JAYKUMAR, B; LORETI, S. Photoluminescence and thermoluminescence investigation of europium and dysprosium-doped dibarium magnesium silicate phosphor. **Taylor&Francis online**, V. 48, n. 3, p.179-183, 2015.

[14] JENKINS, H, G; MCKEAG, A, H. On the Nature of the Eu^{2+} Luminescence, **J. Electrochem. Soc.** V. 97 p.415, 1950.

[15] BLASSE, G; WANMAKER, W; VRUGT, J; PHILIPS, A,B. Luminescence of alkaline-earth borate-phosphates activated with divalent europium Res. V. 23 p. 189, 1968.

[16] CHANDAKAR, P; BAGHEL, R,N; BISEN, D,P; CHANDRA, B,P. Persistent luminescent of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Ce^{3+} phosphors prepared using the solid-state reaction method. **J. Bio. Chem. Lumin.** V. 31, n. 1, p 164-167, 2016.

[17] CHANDAKAR, P; BAGHEL, R,N; BISEN, D,P; CHANDRA, B,P. Characterization and luminescence properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ blue phosphor. **J. Bio. Chem. Lumin.** V. 30, n. 7, p 1034-1040, 2015.

- [18] ROSTICHER, C; VIANA, B; LAURENT, G; GRIEL, P; CHANÉAC, C. Insight into $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} , Dy^{3+} nanoprobosc: influence of chemical composition and crystallinity on persistent red luminescence. ***Euro. J. Inorg. Chem.*** V. 22, p. 3681-3687, 2015.
- [19] JIANG, L; CHANG, C; MAO, D. Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$ phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} , ***J. Alloys Compd.***, V. 360, p. 193-197, 2003.
- [20] DAUD, A; KUNIMOTO, T; YOSHIMATSU, R; OHMI, K; TANAKA, S; KOBAYASHI, H. Blue and red emitting Eu activated $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ VUV phosphors, ICSE 2000 Proceedings, 2000.
- [21] HASAN, Z; DARDONA, S; KONJHODZIC, A. Photoluminescence and spectral holeburning in europium-doped MgS nanoparticles. ***J. Chem. Phys.*** V. 123, n. 22, 2005.
- [22] ZHANG, X; WANG, L. The doping of Eu^{2+} induced enhancement in defect luminescence of ZnS. ***Chalcogenide letters***. V. 12, n. 9, p. 435-440, 2015.
- [23] CHANDAKAR, P; BAGHEL, R, N; BISEN, D, P; CHANDRA, B, P. Luminescent properties of Dy^{3+} doped $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ phosphor. ***J. Kor. Phys. Soc.*** V. 67, n. 5, p. 864-869, 2015.
- [24] LI, K; XU, J; CAI, X; FAN, J; ZHANG, Y; SHANG, M; LIAN, H; LIN, J. An efficient green-emitting $\alpha - \text{Ca}_{1,65}\text{Sr}_{0,35}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for UV / n - UV w - LEDs: synthesis, luminescence and thermal properties. ***J. Mater. Chem. C.*** V. 24, p. 6341-6349, 2015.
- [25] EECKHOUT, V, K ; POELMAN, D; SMET, P. Persistent luminescence in non- Eu^{2+} doped compounds: a review. ***J. Mater.*** V. 6, p. 2789-2818, 2013.
- [26] CHANDAKAR, P; BAGHEL, R, N; BISEN, D, P; CHANDRA, B, P. Synthesis and optical properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ phosphors. ***J. Electro. Mater.*** V. 44, n. 10, p. 3450-3457, 2015.
- [27] TAMRAKAR, R, K; BISEN, D, P; BRAHME, N. Comparison of photoluminescence properties of Gd_2O_3 phosphor synthesized by combustion

and solid state reaction method. **J. Rad. Reas. App. Sci.** V. 7, n. 4, p. 550-559, 2014.

[28] NGUYEN, H, D; LIN, C,C; FANG, M, H; LIU, R,S. Synthesis of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for led applications by co-precipitation. **J. Mater. Chem. C.** n. 48, p. 10268-10272, 2014.

[29] BOUKERIKA, A; GUERBOUS, L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method. **J. Lumin.** V. 145, p. 148-153, 2014.

[30] JUNG, K,Y; HAN,K,H; KANG, Y,C; JUNG, H,K. Preparation of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ blue phosphor particles by spray pyrolysis and VUV characteristics. **Mat. Chem. Phys.** V. 98, p. 330-336, 2006.

[31] MURESAN, L, E; OPREA, B, F; CADIS, A,I; PONTA, O. Studies on $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ phosphors prepared by gel combustion using new fuels. **J. Alloys. Compd.** V. 615, p. 795-803, 2014.

[32] LI. B.; LIU.J.; HU.Y.; HUANG.Z.; Preparation of $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ powders by molten salt method for solid electrolyte application. **J. Alloys. Compd.** V. 509, p. 3172-3176, 2011.

[33] TEELE. P.R "Photometer for Luminescent Materials" **J. Opt. Soc. Amer.** V. 35 n.6 p. 373-378, 1945.

[34] SHRIVER, D. F & ATKINS, P. W. Química Inorgânica. 4. Ed. Porto Alegre. Bookman, 2008.

[35] RODRIGUES, L. C. V. Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. - [S.I.]. 2012.

[36] ZHANG, Q; LI, B; HUANG, S; NOMURA, H; TANAKA, H; ADACHI, C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. **Nat. phot.** n.8 p. 326-332, 2014.

- [37] CHANDAKAR, P; BAGHEL, R,N; BISEN, D,P; CHANDRA, B,P. Characterization and luminescence properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ blue phosphor. **J. Bio. Chem. Lumin.** V. 30, n. 7, p 1034-1040, 2015.
- [38] MORIMOTO, N., J. FABRIES, A.K. FERGUNSON, I.V. GINZBURG, M. ROSS, F.A. SEIFEIT and J. ZUSSMAN (1989) "Nomenclature of pyroxenes": **Canadian Mineralogist**, Vol.27, pp. 143-156.
- [39] YE.S; XIAO.F; PAN. Y. X; MA. Y. Y; ZHANG. Q.Y. Phosphors in phosphos-converted white-emitting diodes: Recent advances in Materials, techniques and properties. **Mat. Sci. Eng.** N.71 p.1-34, 2010.
- [40] JUNG, K.Y; KIM,,J.H; KANG, Y.C. Luminescence enhancement of Eu-doped calcium magnesium silicate blue phosphor for UV-LED application, **J. Lumin.** V. 129 p. 612-619, 2009.
- [41] YAMAGATA. C.; ELIAS. D.R.; PAIVA. M.R.S.; MISSO. A.M.; CASTANHO. S.R.H.M. Facile preparation of apatite-type lanthanum silicate by a new water-based sol-gel process. **Mat. Res. Bull.** V. 02, n. 41, p. 6502-6506, 2013.
- [42] BIRKEL.A; DECINO. A.N; GEORGE. C.N; SESHADRI, R. Eu^{2+} - doped M_2SiO_4 (M = Ca, Ba) phosphors prepared by a rapid microwave-assisted sol-gel method: Phase formation and optical properties **Sol. Sta. Sci.** V.19, p 51-57, 2013
- [43] LIN.H; LIANG.H; TIAN.Z; HAN.B;WANG.J; SU.Q; ZHANG.G Luminescence of $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}$ —influence of charge compensator, energy transfer and LED application **J. Phys.** V.42, n 16, 2009.
- [44] ZHANG. J.P; YU.D.C; ZHANG, F.F; PENG, M.Y; ZHANG, Q.Y. Sequential three-photon near-infrared quantum cutting in transparent fluorogermanate glass ceramics containing $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals **Optic. Soc. Ame.** 2013.
- [45] CHEN, X.P; HUANG, X.Y; ZHANG, Q.Y Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor. **J.App. Phys.** V.6 n. 106 p. 3518, 2009.

- [46] SHARMA, K.S; PITALE, S.S; MALIK, M.M; QURESHI, M.S; DUBEY, R,N. Spectral and kinetic characterization of orange-red emitting $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ phosphor **J. Alloys. Compd.** V. 482, p. 468-475, 2009.
- [47] PAN Y X, WU M M, SU Q. Synthesis of Eu^{3+} -doped calcium and strontium carbonate phosphors at room temperature **J. Mater Res Bull**, 2003, 38: 1537–1544.
- [48] NAKAGAWA,H; EBSIU,K; ZHANG,M; KITAURA,M. Luminescence properties and afterglow in spinel crystals doped with trivalent Tb ions. **J. Lumin.** V. 102-103, p. 590-596, 2003.
- [49] ZHIYANG,Z; MA,X; CHEN,Z; WANG,K; WANG,Y; GENG,Z; WANG,Z. Controllable synthesis of $\text{NH}_4\text{Eu}_3\text{F}_{10}$ nanospheres and application in bio imaging. **Roy Soc. Chem.** V.16, n.7 p.1296-1303, 2014.
- [50] YU,M; LIN,J; FU, J; ZHANG, H.J; HAN, Y.C. Sol–gel synthesis and photoluminescent properties of $\text{LaPO}_4:\text{A}$ (A = Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) nanocrystalline thin films. **J.Mat. Chem.** V. 13, N. 6, p. 1413-1419, 2003.
- [51] SELOMULYA, R; SKI,S; PITA,K; BUDDHUDU,S. Luminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ thin-films by a sol–gel process. **Mat. Sci. Eng.** V.100, n.2, p. 136-141, 2003.
- [52] LASSAAD, E.M.M: OMRI, K; GHOUL, J,E; BARTHOU,C. Yellow emission of $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ nanocomposite synthesized by sol–gel method. v. 65, p. 248-255, 2014.
- [53] HE,T; ZHOU,S. Preparation of tough silicon-oxo coatings with enhanced hardness from moisture-curable polysiloxane and silica alcocol. **J. Coat. Tech. Res.** V.12, n. 4, 2015.
- [54] CHONG, M.K; PITA,K; KAM, CH. Photoluminescence of sol–gel-derived $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin-film phosphors with Mg^{2+} and Al^{3+} co-doping. **App. Phys.** v. 79, n.3, p. 433-437, 2004.

- [55] ZHANG, Q.Y; HUANG,X. Y. Recent progress in quantum cutting phosphors **Prog. Mater. Sci.** V.55, n. 5, p. 353-427, 2010.
- [56] SUN, Y; ZOU,H; ZHANG, B; ZHOU, X; HUO,Q; SHENG,Y. One-pot synthesis of hydrophobic and enhanced red-emitting $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. **J.Mater. Chem.** n. 20, p. 5316-5321, 2015.
- [57] YU,M; LIN,J; WANG, Z; FU,J; WANG,S; ZHANG, H.J; HAN,Y.C. Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline $\text{YVO}_4: \text{A}$ (A = Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) phosphor films via sol-gel soft lithography **Chem. Mater.** V. 14, n. 5, p. 2224-2231, 2002.
- [58] PATIL, K; ARUNA,S.T; EKAMBARAM.S; Combustion synthesis, **Sol.Sta.Mater.Sci.** V.2, n. 2, p.158-165, 1997.
- [59] HUANG, X,Y; YU,D.C; ZHANG, Q.Y. Enhanced near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors by Ce^{3+} codoping. **J.App.Phys.** V.106, n.11, 2009.
- [60] YANG. C.H; YANG, G.F; PAN, Y.X; ZHANG, Q.Y. Synthesis and spectroscopic properties of $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ poly-crystals codoped with Yb^{3+} and Eu^{3+} **J. Fluoresc.** V. 19, n. 105, 2009.
- [61] LIANG,X.F; HUANG,X,Y; ZHANG, Q.Y. $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ Nanophosphors for an Enhancement of Silicon Solar-Cell Near-Infrared Response. **J.Fluoresc.** V. 19, n. 2, p. 285-289, 2009.
- [62] GUO,H; QIAO,Y.Q; ZHENG, J.F; ZHAO, L; Up conversion Luminescence of $\text{SrTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ Ultrafine Powders Produced by 785 nm Laser. **J. Chem. Phys.** V. 21, n. 3, p.233-238. 2008.
- [63] RODRIGUEZ, J. A., FERNANDEZ-GARCIA, M., Synthesis, properties and application of oxide nanomaterials. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
- [64] LALENA, J.N., CLEARY, D.A., CARPENTER, E.E., DEAN, N.F., Inorganic Materials Synthesis and Fabrication. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

[65] WING, G.W. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo: Edgard Blucher, v.1, 1972.

[66] RICCI, D.R.; AMBROZIO, F. F. Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas. **Cerâmica**, v.30, n. 180, p. 337-346, 1984.

[67] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU,Z. Advanced synthesis of materials for intermediate – temperature solid oxide fuel cells. **Prog. Mater. Sci.**, V. 57, n. 4, 2012.

[68] PARK, Y. M.; KIM, J. H.; KIM, H. In situ sinterable cathode with nanocrystalline for solid oxide fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 36, n.9, p. 5617-6523, 2011.

[69] MARTINS. S. T; Isolani.C.P. "Rare earths: Industrial and biological applications". **Quím.Nova**. V. 28 n 1 São Paulo 2005.

[70] PEIJEZEL, P.S.; MEIJERINK, A.; WEGH, R.T.; REID, M.F.; BURDICK, G.W.; A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. **J. Sol.Sta. Chem**. V.178, P. 448-453, 2005.

[71] KODAIRA, A.C. Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstato e íons terras raras. Tese (doutorado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. - [S.I.]. 2003.

[72] YE,S.; XIAO. F.; PAN, Y.X.; MA, Y.Y.; ZHANG, Q.Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. **Mater. Sci. Eng. R**. V .71, p. 1-34, 2010.

[73] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, **Phys. Rev**. V. 127, p 750-759, 1962.

- [74] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, **J. Chem. Phys.** V. 37 , p. 511-520, 1962.
- [75] DORENBOS, P. f - d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. **J. Phys.: Condens. Mat.** V. 15, n 3, p. 575 - 594, 2003.
- [76] H.J. BATISTA "Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos tese de doutorado Recife 2003.
- [77] MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N.; MURAYAMA, Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. **J. Electrochem. Soc.**,V. 143, p.2670–2673, 1996.
- [78] WANG,P.; XU,X.; ZHOU,D.; YU,X.; QIU,J. Sunlight Activated Long-Lasting Luminescence from Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺,Dy³⁺ **Phosphor. Inorg. Chem.** V. 54, n. 4, p. 1690-1697, 2015.
- [79] SMET, F.P.; EECKHOUT, K,V.; CLERCQ, O.Q.; POELMAN,D. Persistent Phosphors, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 48, 2015.
- [80] EECKHOUT, K.; SMET, P.F.; POELMAN, D. Persistent Luminescence in Eu doped compounds: **A review. Mater.** v. 3, p. 2536-2566, 2010.
- [81] LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors - from fundamentals to applications. **Chem. Soc. Rev.** 2016.
- [82] LEI,B.; LIU, Y.; YE,Z.; SHI,C. A novel white light emitting long lasting phosphor **Chem. Lett.**, v. 15, n.3, p. 335-338, 2004.
- [83] LIU,B.; SHI,C.; QI,Z. Potencial white light long lasting phosphor: Dy doped aluminate. **App. Phys. Lett.** v. 86, n. 19, 2005.
- [84] LIU, B.; KONG, L.; SHI, C.; White light long lasting phosphor Sr₂MgSi₂O₇:Dy **J. Luminesc.** p. 121-124, 2006.

- [85] AKAT'EVA, L.V.; KOZYUKHIN, S.A. Luminophores based on synthetic calcium silicates. *Pub. Khimicheskaya tekhnologiya* V. 15, n. 7, p. 392-400, 2014.
- [86] YE, S.; XIAO, F.; PAN, Y. X.; MA, Y.Y.; ZHANG, Q.Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater. Sci. Eng.* V. 71, n.1, p. 1-34, 2010.
- [87] CELERIER, S.; LABERTY, C.; ANSART, F.; LENORMAND, P.; STEVENS, P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Ceram. Inter.*, V.32, p. 271-276, 2006.
- [88] RODRIGUES, L. C. V.; STEFANI, R.; BRITO, H.F.; FELINTO, M. C. F. C.; HÖLSA, J.; LASTUSAARI, M. LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}:\text{Dy}^{3+}$. *J. Sol. Sta. Chem.* V. 183, p. 2365-2371, 2010.
- [89] RODRIGUES, L. C. V.; HÖLSA, J.; CARVALHO, J. M.; PEDROSO, C. C. S.; LASTUSAARI, M.; FELINTO, M. C. F. C.; WATANABE, S.; BRITO, H. F. Co-dopant influence on persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *Phys. B.* V. 11, p. 1-5, 2013.