



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PROCESSOS DE SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS A BASE DE
DIOPSITA DOPADA COM DISPRÓCIO PARA MATERIAIS
LUMINESCENTES EMISSORES DE LUZ BRANCA**

Vinicius Ribas de Moraes

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Dr^a Chieko Yamagata

São Paulo

2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PROCESSOS DE SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS À BASE DE
DIOPSITA DOPADA COM DISPRÓCIO PARA MATERIAIS
LUMINESCENTES EMISSORES DE LUZ BRANCA**

Vinicius Ribas de Moraes

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Dr^a Chieko Yamagata

Versão corrigida
Versão original disponível no IPEN

SÃO PAULO
2019

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MORAIS, V. R. d. . ***Processos de síntese de pós cerâmicos à base de diopsita dopada com disprósio para materiais luminescentes emissores de luz branca.*** 2019. 62 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Morais, Vinicius Ribas de

Processos de síntese de pós cerâmicos à base de diopsita dopada com disprósio para materiais luminescentes emissores de luz branca / Vinicius Ribas de Moraes; orientadora Chieko Yamagata. -- São Paulo, 2019.

62 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Dra. Chieko Yamagata, pela orientação e paciência, ao IPEN pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À minha família.

Aos meus amigos, de dentro e fora do IPEN, pelo companheirismo e risadas.

À Dra. Maria Claudia Felinto e sua aluna, Francine Franzotti, pela ajuda com as análises de luminescência, e ao aluno Lucca Blois, do IQ-USP, pelas leituras de persistência luminescente.

À minha psicóloga, Priscila Oliveira, e minha psiquiatra, Dra. Natacha Capozzi, pelo tratamento oferecido para me ajudar a suportar os momentos de profunda tristeza e ansiedade causados pelos erros no desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

MORAIS, Vinicius Ribas de. **Processos de síntese de pós cerâmicos a base de diopsita dopada com disprósio para materiais luminescente emissores de luz branca**. 2019. 63p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo

Fósforos à base de diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) dopada com disprósio (Dy^{3+}) foram preparados a partir da combinação dos métodos sol-gel e coprecipitação. Foram adotados três procedimentos diferentes para síntese, nos quais gel de sílica foi obtido a partir de solução de Na_2SiO_3 e a ele foi adicionado precipitados de hidróxidos de cálcio, magnésio e disprósio. A etapa de lavagem da mistura dos precipitados foi estudada para evitar dissolução dos hidróxidos de cálcio e magnésio. O produto lavado, após calcinação a 900°C por períodos de 1 a 3 horas, foi obtido o pó cerâmico apresentando diopsita como fase principal, confirmada por análise de DRX. O espectro de emissão de fotoluminescência do pó cerâmico apresentou os picos característicos do Dy^{3+} , localizados nas regiões do azul e do amarelo. A partir da relação entre as intensidades desses picos, é possível obter luz branca. Foram variadas as concentrações de dopagem de disprósio nas amostras. Aquelas com concentrações de até 0,5%mol em disprósio foram as que apresentaram emissões mais próximas do branco, segundo o diagrama CIE. Foi observado um comportamento interessante da relação entre a luminescência em função do teor de dopagem de disprósio. Verificou-se que o aumento do teor de disprósio acarreta diminuição da intensidade de emissão até certo ponto onde ela volta a aumentar. As curvas de persistência luminescente apresentaram decaimento da ordem de décimos de segundos, o que pode indicar que o material não apresenta defeitos em quantidade ou profundidade suficiente para aplicações como fósforo persistente.

ABSTRACT

MORAIS, Vinicius Ribas de. **Synthesis processes of ceramic powders based on Dy-doped diopside for the white-emitting luminescent materials.** 2019. 63 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo

Dy-doped diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) based phosphors were prepared by combining sol-gel and coprecipitation methods, using three different routes. Silica gel was obtained from aqueous Na_2SiO_3 solution, and then hydroxide precipitates of calcium, magnesium and dysprosium were added to the gel. The washing process of the mixture of precipitates step was studied to avoid dissolution of calcium and magnesium hydroxides. The washed product, after calcining at 900°C for periods of 1 to 3 hours, a ceramic powder showing diopside as main crystalline phase was reached, confirmed by XRD analysis. The emission spectrum of photoluminescence of ceramic powder presented the characteristic peaks of Dy^{3+} , located in the regions of blue and yellow. From the relationship between the intensities of these peaks, white light can be obtained. The concentration of dysprosium was varied in the samples. Those with concentrations of up to 0.5% in dysprosium were those which presented the white emissions, according to the CIE diagram. Interesting behavior was observed relation between luminescence and of dysprosium doping content in the samples. It was found that by increasing the content of dysprosium, the emission intensity decreased to a point where it back to increasing. Persistence luminescent curves presented very fast decay, of tenths of seconds, which may indicate that the material does not present defects in quantity or enough depth for applications such as persistent phosphors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura de um material luminescente (a) - dopado com um íon ativador inserido na matriz hospedeira (b) - dopado com um íon sensibilizador, que transfere a energia de excitação para o ativador [3].	15
Figura 2: Diagrama de coordenadas configuracionais [3]	16
Figura 3: Tipos de produtos que podem ser fabricados pelo processo sol-gel [35].	20
Figura 4: Diagrama ternário CaO-MgO-SiO ₂ [Adaptado43].....	22
Figura 5: Estrutura da diopsita (Adaptado [41]).....	23
Figura 6: Número de materiais com luminescência persistente classificados de acordo com a matriz hospedeira [Adaptado 54]	27
Figura 7: Número de materiais com luminescência persistente classificados de acordo com o centro emissor [Adaptado 54].....	28
Figura 8: Diagrama do processo de luminescência persistente em silicatos de cálcio e magnésio dopados com disprosio. Adaptado de [9].....	31
Figura 9: Desdobramento dos níveis de energia do íon Eu ³⁺ . Adaptado [63]... 36	
Figura 10: Fluxograma do processo de síntese de CaMgSi ₂ O ₆ : Dy ³⁺ , série 1 - Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica	39
Figura 11: Fluxograma do processo de síntese de CaMgSi ₂ O ₆ : Dy ³⁺ , série 2 - Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem	41
Figura 12: Fluxograma do processo de síntese de CaMgSi ₂ O ₆ : Dy ³⁺ , série 3 - Síntese por catálise ácida para obtenção de gel de sílica.....	42
Figura 13: Difractogramas das amostras da série 1, Dy05 (teor de 0,5 % átomo em Dy), Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy), série 1, da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção de gel da sílica..	44

Figura 14: Espectro de excitação por espectrofotometria de luminescência, das amostras, Dy05 (teor de 0,5 % átomo em Dy), Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 1, da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção de gel da sílica	46
Figura 15: Espectro de emissão por espectrofotometria de luminescência das amostras Dy05 (teor de 0,5 % átomo em Dy), Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 1, da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção da sílica	47
Figura 16: Difractogramas de DRX das amostras S-Dy10(teor de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e S-Dy20(teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 2, Tabela 6, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção de gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.	49
Figura 17: Micrografia obtida por MEV da amostra S-Dy10(teor de 1,0 % átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem ..	50
Figura 18: Micrografia obtida por MEV da amostra S-Dy15(teor de 1,5 % átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem..	50
Figura 19: Micrografia obtida por MEV da amostra S-Dy20(teor de 2,0 % átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.	51
Figura 20: Espectro de excitação das amostras das amostras da série 2, Tabela 6: S-Dy10(teor de 1% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy)e S-Dy20(teor de 2% átomo em Dy) da série 2, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.....	52
Figura 21: Espectro de emissão das amostras das amostras da série 2, Tabela 6: S-Dy10(teor de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy)e	

S-Dy20(teor de 2,0 % átomo em Dy), preparados utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem... 53

Figura 22: Diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) das amostras S-Dy10(teor de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e S-Dy20(teor de 2,0 % átomo em Dy), da série 2, preparadas utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem. 54

Figura 23: Curva de decaimento da persistência luminescente da amostra S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem. 56

Figura 24: Curva de decaimento da persistência luminescente da amostra S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem. 56

Figura 25: Curva de decaimento da persistência luminescente da amostra S-Dy20(teor de 2,0% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem. 57

Figura 26: Difractogramas de DRX das amostras AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 3, Tabela 7, preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica..... 58

Figura 27: Micrografia da amostra AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica. 59

Figura 28: Micrografia da amostra AD-050 (teor de 0,5 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica. 59

Figura 29: Micrografia da amostra AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica. 60

Figura 30: Micrografia da amostra AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.	60
Figura 31: Micrografia da amostra AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.	61
Figura 32: Espectros de emissão das amostras espectro de emissão das amostras AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 3, Tabela 7, preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.	62
Figura 33: Diagrama de cromaticidade CIE das amostras da série 3, Tabela 7, AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de luminescência resultantes da energia de diferentes fontes de excitação e exemplos de materiais onde são observados.	14
Tabela 2: Comparação entre os métodos de síntese, em termos de tamanho de partícula, controle de morfologia, temperaturas utilizadas, custo e limitações [23,28]	18
Tabela 3: Configurações eletrônicas e Raios Iônicos dos elementos Lantanídeos (Adaptado [3, 65])	33
Tabela 4: Regras de seleção para as transições inter e intra configuracionais dos íons Terras Raras.....	36
Tabela 5: Relação das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Dy^{3+} preparadas da série 1, por catálise básica para obtenção de gel da sílica, variando-se o teor de Dy^{3+}	40
Tabela 6: Relação das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Dy^{3+} preparadas na série 2, por catálise básica para obtenção de gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem, variando-se o teor de Dy^{3+}	40
Tabela 7: Relação das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Dy^{3+} preparadas da série 3, por catálise ácida para obtenção de gel da sílica, variando-se o teor de Dy^{3+}	42
Tabela 8: Coordenadas CIE das amostras da série 2.....	55
Tabela 9: Coordenadas de cromaticidade CIE das amostras da série 3: AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy),AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy),preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.....	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Materiais Luminescentes.....	14
3.2 Métodos de síntese de fósforos	17
3.2.1 Sol gel.....	19
3.2.2 Coprecipitação	21
3.3 Silicatos de cálcio e magnésio	22
3.4 Luminescência Persistente	26
3.5 Terras Raras	31
3.5.1 Termos Espectroscópicos.....	34
3.5.2 Transições $4f^n-4f^n$	37
3.5.3 Transições $4f^n-4f^{n-1}5d^1$	37
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.1 Materiais de partida.....	38
4.2 Processos de Síntese	38
4.2.1 Série 1- Síntese por catálise básica para obtenção de gel da sílica	38
4.2.2 Série 2 - Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem	40
4.2.3 Série 3 - Síntese por catálise ácida para obtenção de gel de sílica	41
4.3 Técnicas de Caracterização.....	43
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
4.3.2 Difração de Raios X.....	43
4.3.3 Espectroscopia de Luminescência.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Série 1 - Síntese por catálise básica para obtenção de gel da sílica	44
5.2 Série 2 - Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem	48
5.3 Série 3 - Síntese por catálise ácida para obtenção de gel de sílica	57
6 CONCLUSÕES	65
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

Materiais luminescentes, também chamados de fósforos ou luminóforos, são materiais que emitem radiação eletromagnética após excitação por uma fonte externa de energia. Esses materiais apresentam um vasto campo de aplicações, por exemplo, em monitores de televisores e computadores, osciloscópios, LEDs, tubos de raios catódicos e lâmpadas fluorescentes [1, 2].

Materiais luminescentes à base de silicatos apresentam alta estabilidade química, térmica e à radiação, rendimento quântico luminescente de até 70% e alta intensidade de emissão. Silicatos de metais alcalinos terrosos, em particular, têm sido estudados como fósforos de persistência luminosa, devido ao crescente mercado destes materiais e suas aplicações em placas de trânsito, decoração e sinalização de saídas de emergência. Em comparação com os sulfetos tradicionalmente utilizados, silicatos e aluminatos apresentam maior intensidade e tempo de duração da luminescência, maior estabilidade química, custo menor e largo *band gap*, absorvendo na região do ultravioleta próximo [6-13]. Silicatos de cálcio e magnésio são interessantes do ponto de vista de produção, pois os componentes (silício, cálcio e magnésio) são abundantes e apresentam baixo custo [8,15,16].

Recentemente, a diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) vem sendo aplicada como material luminescente em lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos, painéis de plasma e LEDs, em virtude de sua alta estabilidade térmica e química [16,17]. Ela também tem atraído o interesse de pesquisadores, devido a suas aplicações em outras áreas, tais como, em biomateriais, revestimentos, imobilização de resíduo nuclear e também como material selante em células combustíveis de óxido sólido (SOFC) [18].

Na indústria de materiais luminescentes, a luz branca é geralmente obtida por combinação de três fósforos diferentes, nas cores azul, vermelha e verde. No entanto, este método não é muito eficaz para fósforos com luminescência persistente, pois é difícil garantir que os três fósforos apresentem a mesma

taxa de decaimento, o que pode acarretar na alteração da cor com o tempo [9,13]. Este problema pode ser contornado com a utilização de um único fósforo que emita simultaneamente em diferentes regiões do espectro (azul, verde, amarelo e vermelho), a partir de um mesmo centro emissor (íon ativador) [7].

Dentre os íons terras raras utilizadas como ativadores de luminescência, o disprósio (Dy^{3+}) é o mais adequado para a emissão de luz branca, a partir da combinação de seus dois principais picos de emissão, localizados nas regiões do azul e do amarelo. Conseqüentemente, materiais luminescentes dopados com disprósio têm atraído grande interesse como materiais monofásicos emissores de luz branca [7,15]. Diferente da luz branca gerada por íons európio, a luz branca gerada pelos íons disprósio não sofre grande influência da estrutura cristalina e frequência de fônon da matriz hospedeira [15].

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento e comparação de processos de síntese para obtenção da diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), dopada com diferentes teores de disprósio (Dy^{3+}), através da combinação dos métodos sol-gel e coprecipitação. Verificar a influência do teor de disprósio nas propriedades de intensidade e duração da luminescência.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Luminescentes

O termo “luminescência” foi concebido pelo físico alemão Eilhard Wienemann em 1888, referindo-se ao fenômeno de emissão de luz que não é condicionado por um aumento de temperatura [19-21]. Este fenômeno tem sido utilizado por cientistas em diferentes áreas, como arqueologia, biologia, engenharia biomédica, física, química e em aplicações industriais para controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento [21]. A Tabela 1 apresenta tipos de luminescência resultantes da energia de diferentes fontes de excitação e exemplos de onde são aplicados [1, 2, 21, 22]

Tabela 1: Tipos de luminescência resultantes da energia de diferentes fontes de excitação e exemplos de materiais onde são observados

Tipo de luminescência	Fonte de excitação	Onde é observada
Fotoluminescência	Radiação eletromagnética/fótons UV	Lâmpadas fluorescentes
Catodo luminescência	Feixe de elétrons	Tubos de raios catódicos, microscópios de varredura
Eletroluminescência	Campo elétrico	LEDs
Termo luminescência	Material previamente irradiado; emissão de luz estimulada por temperatura	Materiais com persistência luminescente
Triboluminescência	Energia mecânica	Cristais de açúcar e silício
Radio luminescência	Radiação ionizante (Raios X, gama)	Cintiladores
Quimiluminescência	Reação química	Luminol
Bioluminescência	Produzida por seres vivos	Vagalumes, águas vivas

A fotoluminescência também pode ser classificada de acordo com a magnitude do tempo entre os eventos de absorção e reemissão em: fluorescência (transições permitidas por spin; duração da ordem de nanossegundos) e fosforescência (transições proibidas por spin; duração da ordem de décimos de segundos) [3,5].

Os materiais luminescentes são geralmente constituídos de uma matriz hospedeira, opticamente inerte à energia de excitação, dopada com um íon ativador, chamado de dopante, que é geralmente um íon de metal de transição ou de Terra Rara. Este íon ativador gera defeitos, por substituição de outro, na estrutura da matriz e assim a luminescência é observada [23]. Para aplicações tecnológicas, diferentes tipos de fósforos, com emissões nas regiões do azul, verde e vermelho, ou até com características de emissão dupla, são necessários [2,17]. Em alguns casos, quando o íon ativador não apresenta alta absorção em uma determinada região espectral, pode-se utilizar um íon sensibilizador, que transfere a energia para o ativador [3, 24,25]. A Figura 1 ilustra a representação da estrutura de um material luminescente: dopado com o íon ativador e dopado com o íon ativador e sensibilizador.

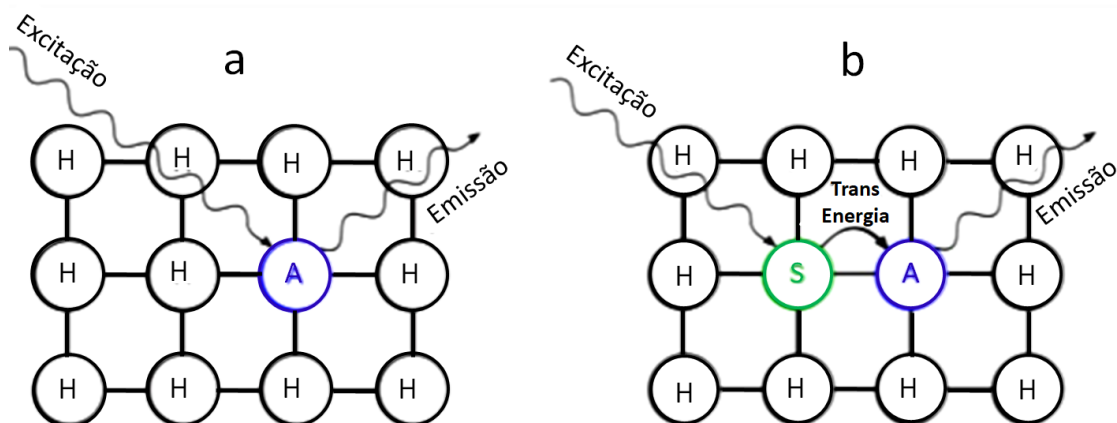


Figura 1: a representação da estrutura de um material luminescente: a representação da estrutura de um material luminescente: (a) - dopado com um íon ativador (A) inserido na matriz hospedeira (H) e (b) - dopado com um íon sensibilizador (S), que transfere a energia de excitação para o ativador [3].

Um exemplo de material luminescente com íon ativador é o rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), utilizado principalmente como meio ativo de laser, e que apresenta emissão na região do vermelho quando excitado com radiação ultravioleta. Um exemplo de material luminescente com íon ativador e sensibilizador é o halo fosfato de cálcio dopado com antimônio e manganês ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$), utilizado no revestimento interno de lâmpadas fluorescentes. A radiação ultravioleta gerada pelas descargas elétricas do gás de mercúrio contido no interior da lâmpada não é absorvida pelo íon manganês, somente pelo íon antimônio (sensibilizador), que pode ou reemitir essa energia, gerando luz azul, ou transferi-la para o íon manganês, que por sua vez emite na região do amarelo [26].

A Figura 2 mostra o diagrama de coordenadas configuracionais, que é utilizado para ilustrar o processo de luminescência. O íon ativador, ao absorver a energia de excitação, é elevado do estado fundamental (A) para um estado de maior energia (B). Parte desta energia é perdida para a matriz na forma de calor, e o íon decai de forma não radiativa para um estado de menor energia (C), e em seguida ele retorna ao estado fundamental (A), emitindo luz. A diferença entre a energia de excitação ($A \rightarrow B$) e a energia de emissão ($C \rightarrow A$) é chamada de deslocamento Stokes [3,20,22].

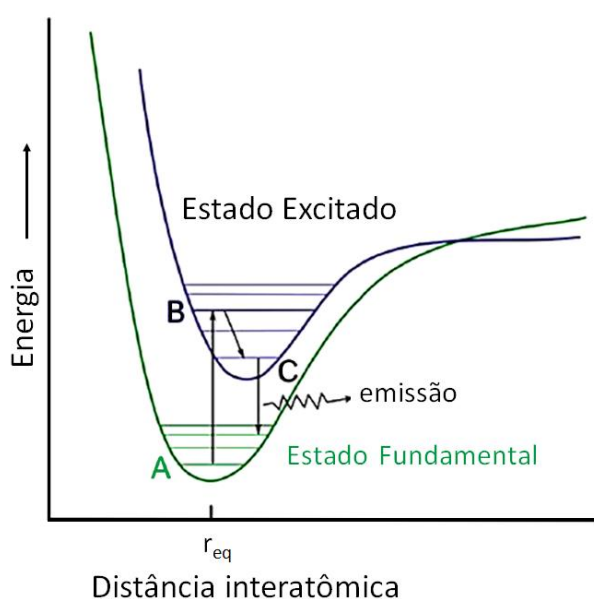


Figura 2: Diagrama de coordenadas configuracionais [3].

3.2 Métodos de síntese de fósforos

É importante que as partículas do pó cerâmico precursor do fósforo, apresentem morfologia esférica, com estreita distribuição de tamanhos e sem agregação, para que haja uma luminescência com maior brilho e resolução [3-5]. Essas características são controladas principalmente na etapa de síntese do pó. Sabe-se que o desempenho dos materiais está intimamente relacionado com seus métodos de síntese e processamento, que têm um importante papel na determinação da microestrutura, propriedades e eficiência desses materiais. O método de síntese mais utilizado pela indústria para a síntese de fósforos é o método de reação por estado sólido, no qual são utilizados como matérias-primas pós de óxidos. Estes pós geralmente são de tamanhos de partícula relativamente grandes, da ordem de μm , e por isso, são exigidos tempos e temperaturas muito elevados de síntese. Agentes fundentes (KCl, LiF, CaCl_2 , H_3BO_3 , etc.) podem ser adicionados para diminuir a temperatura do processo. Para composições com múltiplos elementos, as reações podem não ocorrer completamente, levando à obtenção de compostos indesejáveis no produto final [6, 15, 23, 27].

Com o objetivo de se obter pós de fósforos com partículas de tamanho menor e estrita distribuição, têm-se optado pela síntese de fósforos por métodos de síntese via úmida (sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotérmica, combustão), que oferecem maior possibilidade de controle de morfologia, microestrutura e tamanho de partícula [27].

O desenvolvimento de novos métodos de síntese e processamento cria oportunidades para preparar vários tipos de materiais em escala nano métrica. Vários trabalhos já reportaram fenômenos dependentes do tamanho de partícula em materiais dopados com terras raras, com influência no tempo de vida e eficiência de emissão [28]

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os métodos de síntese, em termos de tamanho de partícula, controle de morfologia, temperaturas utilizadas, limitações e custo [22,27].

Tabela 2: Comparação entre os métodos de síntese, em termos de tamanho de partícula, controle de morfologia, temperaturas utilizadas, limitações e custo [22,27]

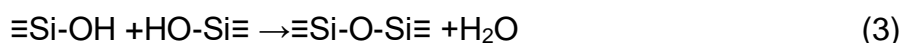
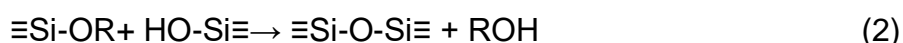
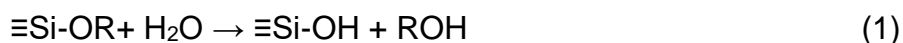
Método de síntese	Tamanho de partícula	Controle de morfologia	Temperaturas utilizadas	Limitações	Custo
Estado sólido	μm	Baixo	Altas	Requer muita moagem	Baixo
Hidrotermal	nm- μm	Alto	Baixas	Requer equipamento específico (autoclave)	Médio-Alto
Sol-Gel	nm- μm	Médio-Alto	Médias	Uso de compostos organometálicos	Alto
Pechini	nm- μm	Muito Alto	Baixas-Médias	Contaminação por carbono Somente materiais óxidos	Médio
Coprecipitação	nm- μm	Médio	Médias	Matérias-primas solúveis	Médio
Combustão	nm- μm	Médio	Médias	Matérias-primas solúveis	Baixo-Médio
Spray Pirólise	nm- μm	Alto	Médias	Matérias-primas solúveis Somente materiais óxidos	Médio

Entretanto, estes métodos de síntese também apresentam suas desvantagens. O método sol-gel, por exemplo, costuma utilizar como reagentes de partida os alcóxidos metálicos, que, além de apresentarem alto custo, são muito sensíveis às condições do ambiente de trabalho, tais como umidade, luz e calor. A coprecipitação requer sucessivas lavagens para remover os ânions dos sais precursores, tornando o processo mais demorado. Portanto, explorar métodos alternativos para a síntese de fósforos é de grande importância tecnológica e científica [27]

3.2.1 Sol Gel

O processo sol-gel para síntese de fósforos, a base de silicatos, pode ser descrito a partir de reações de hidrólise e condensação, que podem ser catalisadas por um ácido ou base. Em muitos casos estas reações podem ocorrer simultaneamente, e pequenas alterações nos parâmetros experimentais resultam em produtos com morfologias diferentes, o que torna o processo de difícil reprodutibilidade [29]. Muitas vezes, a condensação pode começar antes da conclusão da hidrólise, todavia fatores como pH, da razão água:Si e além do uso de catalisadores que podem forçar a hidrólise completa antes do início da condensação [30,31].

As reações de hidrólise e condensação de alcóxidos estão representadas nas equações 3.1, 3.2 e 3.3. A hidrólise (Equação 1) consiste na troca dos grupos alcóxido (-OR) por grupos hidroxila (-OH) e a liberação do álcool correspondente ROH formando grupos silanol (Si-OH), e o ácido polissilícico (Si(OH)_n), que durante a reação de condensação (Equações 2 e 3), se ligam para produzir água/álcool e siloxanas (Si-O-Si), que constituem a estrutura da sílica.



Com a evolução dessas reações ocorre a formação e crescimento de partículas primárias, aumentando a viscosidade da solução e a formação de um material designado de gel. O tempo decorrido entre a preparação do sol até o ponto de gel é denominado tempo de gelificação (t_{gel}), que pode ser reduzido por parâmetros que aumentem a taxa de condensação, tais como: aumento da temperatura, da relação água: alcóxido e da concentração do alcóxido. Os géis formados são geralmente amorfos, e durante a etapa de calcinação para a obtenção de materiais cristalinos, o controle da morfologia dos pós pode ser afetado [29]. O sol é definido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas. Um coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa é constituída por

partículas com tamanhos entre 1 e 1000 nm, nas quais as forças gravitacionais são negligenciáveis, e as interações se dão por forças eletrostáticas e de Van der Waals. O gel pode ser definido como uma estrutura molecular rígida formada por partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida em seus interstícios [32-34]. Teoricamente, qualquer reagente que seja solúvel no meio reacional e que seja capaz de formar cargas de superfície, a fim de evitar precipitação e coagulação, pode ser utilizado como precursor do processo sol-gel [30]. Os alcóxidos (fórmula geral $M(OR)_4$) como o TEOS (Tetra etil ortossilicato – $Si(OC_2H_5)_4$), são os precursores mais utilizados. Porém, apresentam alto custo e requerem cuidados especiais quanto ao armazenamento e manuseio, o que limita o seu uso em escala industrial. Estes precursores podem ser substituídos por solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3), que é uma fonte de silício mais barata, mesmo assim com reatividade mais difícil de controlar do que os alcóxidos [30,35]. A Figura 3 apresenta os tipos de produtos que podem ser produzidos pelo processo sol-gel [34].

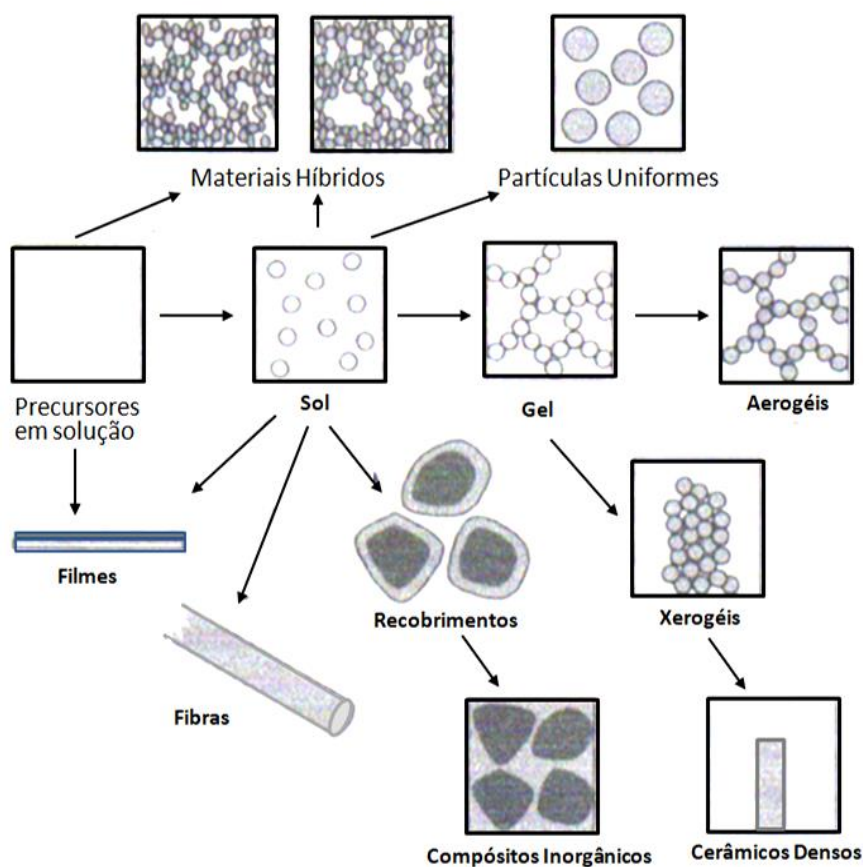


Figura 3: Tipos de produtos que podem ser produzidos pelo processo sol-gel [34].

3.2.2 Coprecipitação

No método de coprecipitação para a síntese de pós precursores de fósforos, a solução com a mistura estequiométrica dos cátions desejados é condicionada de modo que estes precipitem simultaneamente, sob a adição de um agente precipitante, que é geralmente uma base [3]. A produção de óxidos por precipitação entre o sal e a base não é direta. Acredita-se que, primeiramente, os cátions precipitam na forma de hidróxidos ou carbonatos insolúveis, que são termicamente decompostos para formar os óxidos correspondentes. Em suma, o método de coprecipitação é dividido em duas etapas: nucleação e crescimento. Na etapa de nucleação ocorre a rápida formação de um grande número de pequenos cristais, em decorrência da supersaturação dos íons em solução. Durante a etapa de crescimento, esses núcleos se agregam para formar cristais maiores e mais estáveis termodinamicamente. Esse processo é governado por fatores como: difusão, agregação de partículas e por dissolução de partículas menores (*Ostwald Ripening*), sendo que estes dois últimos podem afetar significativamente o tamanho e morfologia das partículas obtidas [36,37].

O tamanho e morfologia das partículas são afetados por variáveis tais como: natureza e concentração das soluções utilizadas, velocidade de agitação, temperatura e pH da solução formada [3,22]. Diferentes taxas de precipitação para cada íon podem resultar em não homogeneidade microscópica, e como em outros métodos de síntese químicos, pode ocorrer a formação de aglomerados durante a calcinação, e também devido a tendência das nano partículas à aglomeração, em decorrência de sua alta área superficial [38].

Para a obtenção de partículas com estreita distribuição de tamanhos, as etapas de nucleação e crescimento devem ocorrer isoladamente, para que não ocorra a nucleação de novos cristais durante o crescimento. Também é desejável que a taxa de nucleação seja alta, e a de crescimento baixa, resultando na obtenção de um grande número de partículas de tamanho reduzido [37].

3.3 Silicatos de cálcio e magnésio

Nos últimos anos, vidros e vitro cerâmicas do sistema CaO-MgO-SiO_2 têm atraído bastante interesse tecnológico devido às suas propriedades mecânicas, químicas e biológicas, apresentando potencial para aplicação em dispositivos ópticos, devido às propriedades de persistência luminosa reportadas em $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [39]. Persistência luminosa, com emissões na região do azul e do branco foram reportadas, respectivamente, com $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Nd}$) e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}$ [40].

No sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$, algumas das fases que podem ser formadas são [41]:

- akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$),
- diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$),
- merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$),
- monticellita (CaMgSiO_4),

A Figura 4 apresenta o diagrama de fases CaO-MgO-SiO_2 e as composições.

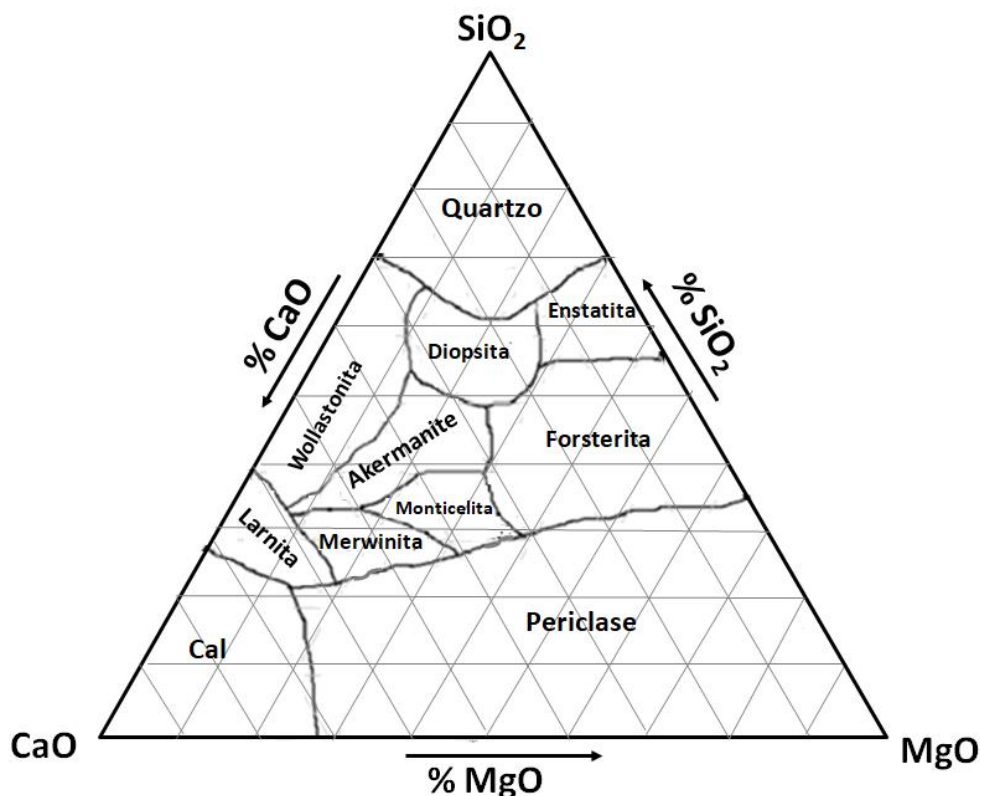


Figura 4: Diagrama ternário CaO-MgO-SiO_2 [Adaptado de 42]

A obtenção dessas fases puras é dificultada no método de reação por estado sólido. O fundente H_3BO_3 é utilizado para reduzir a temperatura de síntese, porém este pode introduzir impurezas de boro e levar à formação de fases impuras, que podem comprometer as propriedades luminescentes. [43]

A diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) é um mineral da família dos piroxenos, e um importante constituinte do manto terrestre, e tem sido estudado por muitos pesquisadores. É um material bastante conhecido como *host*. Recentemente, tem sido aplicados em lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos, painéis de plasma e na fabricação de LEDs, explorando sua alta estabilidade térmica e química e coeficiente de expansão térmico relativamente alto, além de boa biocompatibilidade, podendo se ligar com o tecido ósseo mais rapidamente do que a apatita. [2, 8,17, 44].

A diopsita apresenta estrutura monoclinica ($a = 9.746\text{\AA}$, $b = 8.899\text{\AA}$, $c = 5.251\text{\AA}$ e $\beta = 105.68^\circ$), na qual os tetraedros de SiO_2 formam cadeias por compartilhamento de vértices, e essas cadeias são conectadas entre si através de octaedros de MgO_6 e poliedros de CaO_6 , como mostrado na Figura 5 [40].

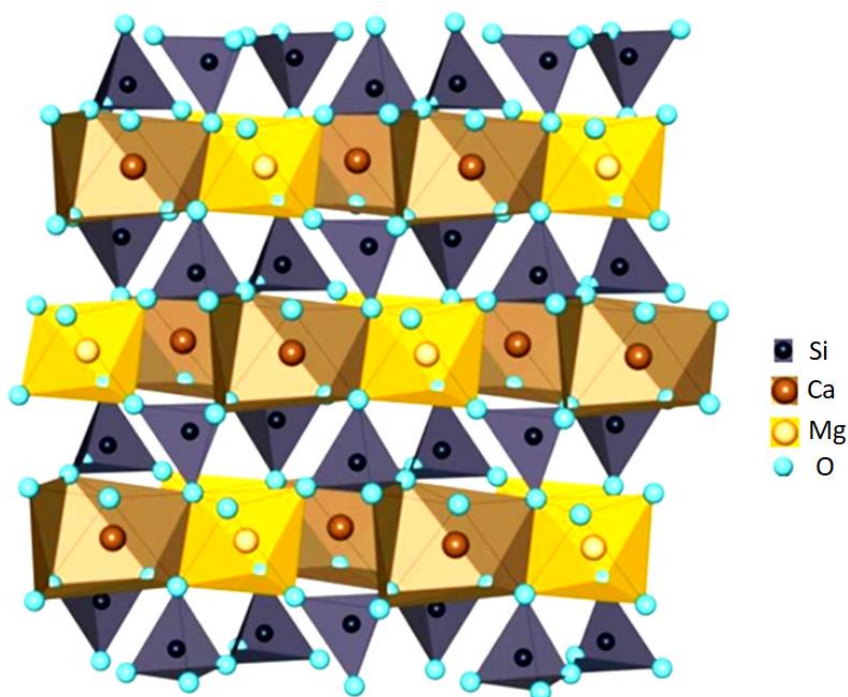


Figura 5: Estrutura da diopsita (Adaptado [40])

A partir da introdução de impurezas, a diopsita (CMS) pode ser preparada como um fósforo de emissão única (ex: fósforo azul, dopado com Eu^{2+} e codopado com Dy/Nd), dupla (CMS: $\text{Eu}^{2+/3+}$, emitindo no azul e vermelho) ou até múltipla (CMS: Eu^{2+} , Mn^{2+} , emitindo no branco).

Para apresentar emissão dupla / múltipla, o fósforo deve apresentar mais de um ativador ou um único ativador em diferentes estados de oxidação. Geralmente, a incorporação de múltiplos dopantes ou multivalentes reduz a eficiência de emissão devido ao grande deslocamento de Stokes [16].

Lee *et al* [45,46] preparou $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ dopado com Eu^{2+} e Mn^{2+} , material proposto para ser utilizado como fósforo tricolor para geração de luz branca em LEDs. O material apresentou emissão na região do azul (transição f-d do Eu^{2+}) e também outros dois picos de emissão, nas regiões do amarelo e do vermelho, quando o íon Mn^{2+} ocupa, respectivamente, os sítios de magnésio e de cálcio. Foi observado que, ao manter constante a concentração de um dos dopantes e aumentando a concentração do outro, as bandas azul e vermelha, respectivamente, diminuía e aumentavam de intensidade. A luz branca foi obtida com a mistura deste material com o fósforo verde $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$.

O $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ tem sido proposto como fósforo de longa duração para utilização em painéis de plasma, em substituição ao material tradicionalmente utilizado, o $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}), cuja emissão azul diminui após o tratamento térmico na fabricação dos painéis e também após a irradiação excessiva dos fótons ultravioleta durante a utilização dos painéis [12,47,48].

Chadrakaret *et al* [49] preparou fósforos com persistência luminosa à base de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e codopados com disprósio ou cério, sintetizados por processo da reação do estado sólido. Concluiu-se que o fósforo codopado com disprósio apresentou maior duração de luminescência. Um resultado semelhante foi encontrado por Jiang *et al* [50], que desenvolveu fósforos à base de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ e codopados com disprósio ou neodímio. O material codopado com disprósio apresentou maior intensidade e duração de luminescência, em decorrência da concentração e profundidade das armadilhas formadas.

Jung *et al* [51] sintetizaram silicato de cálcio e magnésio dopado com európio, variando as concentrações de európio e silício. Foi observado que a concentração de silício tem influência na concentração de európio a partir da qual ocorre o *quenching* (“supressão da luminescência”). Com o excesso de silício, a *quenching concentration* de európio passou de 1% mol para 4%mol.

Pawaret *al* [2] sintetizaram silicato de cálcio e magnésio dopado com európio pelo método da coprecipitação, utilizando uma mistura de água e etanol como meio reacional. Quando se utilizou apenas etanol, foi obtida a fase diopsita com alguns picos referentes à fase akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) e com o aumento da relação água: etanol (1:1 para 1:0), os picos de DRX referentes à akermanita se apresentaram de maior intensidade. Observou-se que a taxa de precipitação do cálcio depende diretamente da constante dielétrica do meio reacional; como a água apresenta maior constante dielétrica em relação à do etanol, o cálcio precipita mais rapidamente em água, e conseqüentemente obteve-se um produto com maior quantidade de cálcio (akermanita). A constante dielétrica do meio também apresentou efeito no tamanho das partículas obtidas e no estado de ionização do dopante európio.

Chen *et al* [9] sintetizaram as fases diopsita, akermanita e merwinita, todas dopadas com diferentes teores de disprósio. Observou-se que a quantidade de disprósio altera não somente a duração da persistência, mas também a relação entre as intensidades das emissões amarela e azul. Para a diopsita, o valor da *quenching concentration* de disprósio foi de 1% mol, enquanto que para as outras duas fases foi de 4%. Essa diferença está relacionada com a estrutura atômica e a quantidade de sítios de Ca^{2+} em cada fase.

Sahu [15] preparou, por reação do estado sólido, akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) dopada com disprósio e codopada com íons de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+), que funcionam como compensadores de carga, em decorrência da substituição de Ca^{2+} por Dy^{3+} , que pode gerar vacâncias que reduzem a luminescência. A presença destes compensadores ocasionou um aumento na luminescência do disprósio e também na cristalinidade do material. Em outro

trabalho, Sahu [8] estudou, além da fotoluminescência, a termo e a mecano luminescência da akermanita, dopada com diferentes concentrações de Dy^{3+} . Para os três fenômenos, as maiores intensidades de luminescência foram observadas para o material com 2% de disprósio, concentração a partir da qual se observou o *quenching*.

3.4 Luminescência Persistente

Luminescência persistente é um fenômeno óptico, onde um material é excitado com radiação de alta energia (tipicamente luz ultravioleta, ou também raios catódicos, X ou gama), e a emissão de luz continua visível por um tempo considerável – de segundos a horas – depois de cessada a excitação. Esse efeito também é chamado, na literatura, de *after glow*, ou LLP (sigla para *Long Lasting Phosphorescence*– Fosforescência de Longa Duração). [52-54]

Estes materiais são muitas vezes erroneamente chamados de “fosforescentes”, devido ao tempo de duração da emissão, entretanto, trata-se de dois fenômenos diferentes. Na fosforescência, a longa duração se deve a transições proibidas por spin, de um estado tripleto para um estado singleto em materiais orgânicos, enquanto que na luminescência persistente, a longa duração se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas (*traps*), e a liberação desta energia por excitação térmica [25]. A primeira observação cientificamente relatada do fenômeno data de 1602, quando o sapateiro e alquimista Vincenzo Casciarolo descobriu a pedra de Bologna, composta por sulfeto de bário (BaS). O brilho de longa duração da pedra foi descrito por Fortunius Licetus em 1640, e era causado por impurezas de cobre presentes na pedra [25,52, 53].

As primeiras aplicações comerciais surgiram no começo do século XX, utilizando-se sulfeto de zinco dopado com cobre em relógios de pulso, e mais tarde, $CaS:Eu^{2+}$ e $(Ca,Sr)S:Bi^{3+}$, que ficaram conhecidos como fósforos de Lenard, porém não foram aplicados comercialmente devido a sua alta sensibilidade à umidade. [25, 53]

Um grande avanço em pesquisa e aplicações veio nos anos 90 com a introdução dos aluminatos codopados com Eu^{2+} e R^{3+} – $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ e $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ emitindo no azul e verde, respectivamente. Os compostos $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, com maior resistência a umidade e emissão por mais de 24 horas, que foram introduzidos no começo dos anos 2000 [53]. A maioria das pesquisas nesta área é concentrada nos aluminatos e silicatos, sendo SrAl_2O_4 e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ os representantes mais famosos de cada tipo. Além dessas duas classes de materiais, foram descobertos poucos materiais que exibem luminescência persistente quando dopados com Eu^{2+} [53,54].

As Figuras 6 e 7 mostram a quantidade de materiais luminescentes já reportados, classificados respectivamente, por matriz e por centro emissor.

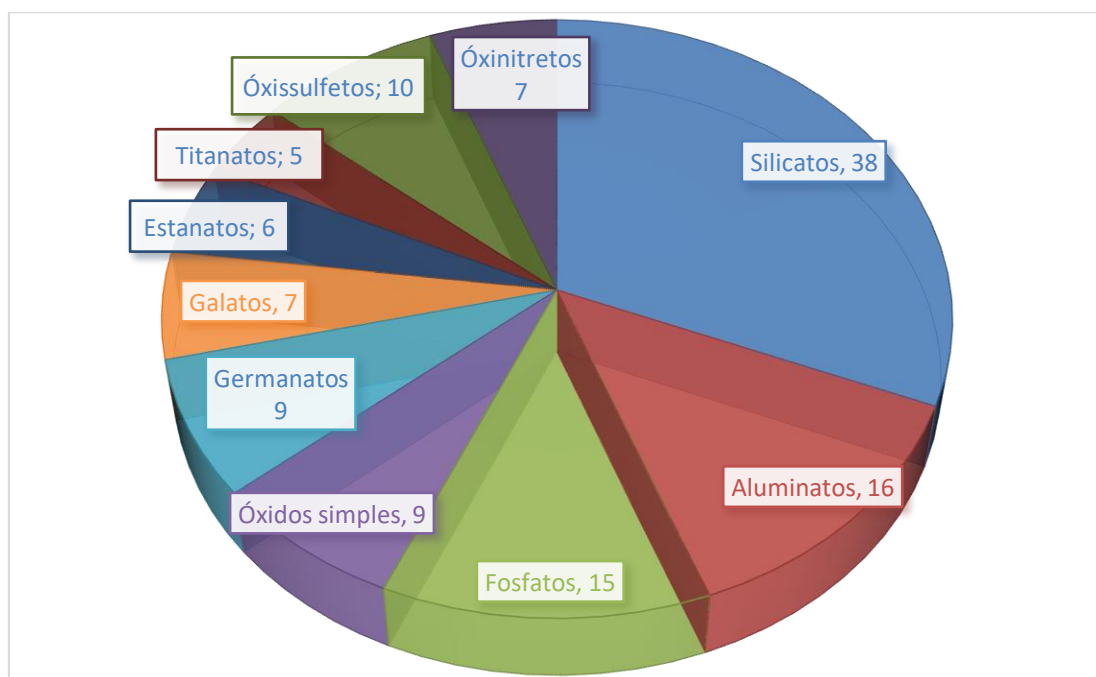


Figura 6: Numero de materiais com luminescência persistente classificados de acordo com a matriz hospedeira [Adaptado 54]

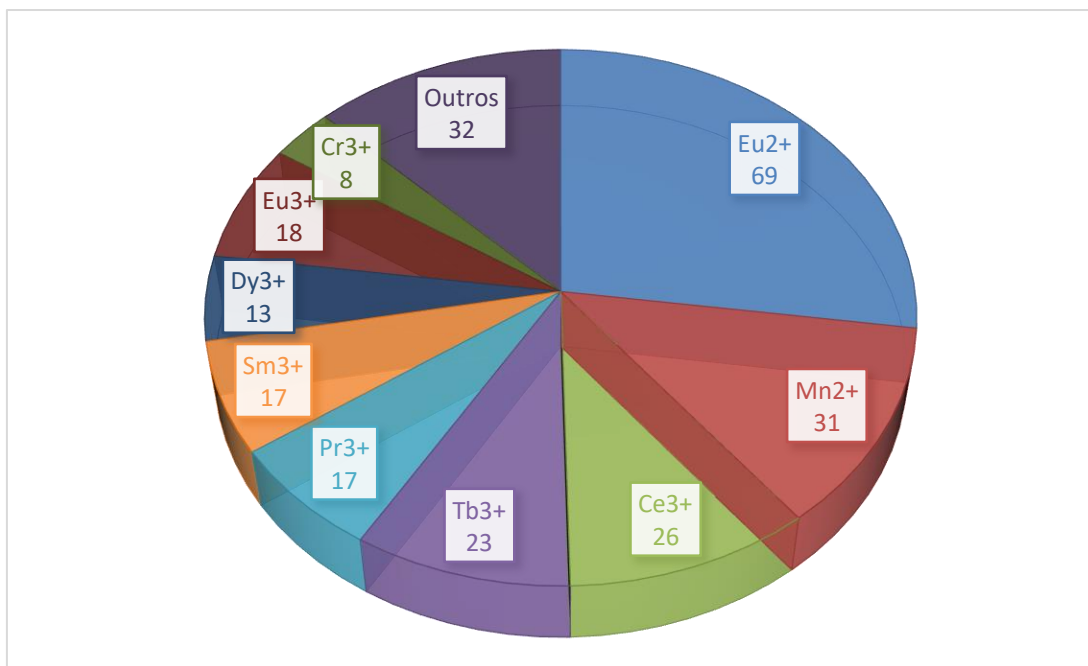


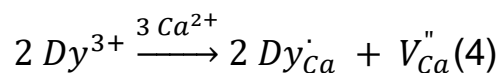
Figura 7: Número de materiais com luminescência persistente classificados de acordo com o centro emissor [Adaptado 54]

Muitos estudos têm sido realizados para descobrir novos materiais com maior tempo de persistência da luminescência. No entanto, como o mecanismo deste fenômeno ainda não é totalmente compreendido, o desenvolvimento desses materiais acaba sendo baseado em técnicas de tentativa e erro, com o uso de diferentes codopantes e rotas de síntese alternativas.

A maioria destes materiais apresenta luminescência persistente na região do azul e do verde, enquanto que a obtenção de emissão na região do vermelho ainda é bem complicada, devido à falta de um material host cujo campo cristalino reduza o comprimento de onda do íon Eu^{2+} [54,55]

O íon disprósio tem sido bastante utilizado como codopante em materiais com persistência luminosa. Quando este íon (trivalente) substitui um íon alcalino terroso (Ca^{2+} , Sr^{2+}) em matrizes de silicatos e aluminatos, se induz a formação de defeitos para compensar a carga extra positiva, como a vacância catiônica (V_{Ca}'') e o disprósio ocupando o lugar do íon alcalino (Dy'_{Ca}), sendo estes defeitos os responsáveis pelo armadilhamento de buracos e elétrons, respectivamente [7-9,15,17].

O processo de substituição de íons Ca^{2+} por íons Dy^{3+} está representado na Equação 4 [8, 15, 17].



O disprósio apresenta dois grandes picos de emissão localizados na região do azul (470-500 nm) e do amarelo (570-600 nm), correspondentes às transições entre os estados ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente, sendo que esta última apresenta uma maior sensibilidade ao campo cristalino, apresentando maior intensidade quando o íon Dy^{3+} está localizado em sítios de baixa simetria sem centro de inversão [7, 8, 15, 17, 20].

A partir do controle das intensidades destas emissões, é possível gerar luz branca, com baixa influência do campo cristalino. Com o aumento da intensidade da emissão amarela do disprósio, a luz branca gerada fica mais amarelada, por isso é interessante uma menor relação (amarelo/azul) [9,15,56].

O processo de decaimento da luminescência persistente (*after glow decay*) é controlado principalmente pelas propriedades das armadilhas na matriz. Assim, diferentes emissões originadas de um mesmo centro emissor apresentarão a mesma taxa de decaimento, não alterando a cor da emissão [7, 8, 9, 17,56]

Nas últimas décadas, com o constante aumento das aplicações de materiais com luminescência persistente, foram publicados vários padrões para excitação, medição e classificação desses materiais. Para poder avaliar o desempenho desses materiais sob condições realistas de iluminação, foi publicada a norma ISO 17398, que exige que o fabricante dê informações a respeito da luminância em diferentes cenários de excitação: [54]

- a) excitação com iluminante D65 por 20 minutos a 200 lux;
- b) lâmpada fluorescente (4300 K) por 15 minutos a 50 lux;
- c) lâmpada fluorescente (3000 K) por 15 minutos a 25 lux.

Além dessa classificação, a ISSO 16169 e a DIN 67510-1 determinaram os requisitos mínimos para materiais persistentes utilizados em sinalização de

saídas de emergência; o material deve apresentar a luminância mínima de 0.32 mcd/m², após 340 minutos (5 horas e 40 minutos). Esse valor de luminância corresponde a 100 vezes a sensibilidade do olho humano no escuro [52,54]

A intensidade do *after glow* depende da densidade de elétrons armadilhados, enquanto que a duração depende da profundidade dos mesmos. No entanto, se a profundidade das armadilhas for muito baixa, os elétrons armadilhados podem retornar ao estado excitado muito facilmente, reduzindo o tempo da emissão. Se a profundidade for muito grande, a probabilidade de os elétrons migrarem das armadilhas para os estados excitados diminui, reduzindo a intensidade da emissão [7, 8, 44, 56]

A Figura 8 ilustra o processo de luminescência persistente em silicatos de cálcio e magnésio dopados com disprósio, proposto por Chen *et al* [9]

- (1) Irradiação do material com fótons ultravioleta (UV);
- (2) Os portadores de energia (elétrons e buracos) transferem grande parte da energia de excitação absorvida para os centros de luminescência (íons disprósio), que por sua vez, emitem nos seus comprimentos de onda característicos;
- (3) Os portadores, ao invés de retornar ao estado fundamental, armazenam o restante de energia que não foi transferida para o disprósio, e então caem nas respectivas armadilhas;
- (4) Após excitação térmica a temperatura adequada, os portadores são liberados das armadilhas e são transferidos, através da matriz, para os íons Dy³⁺, seguido das emissões de longa duração (*after glow*).

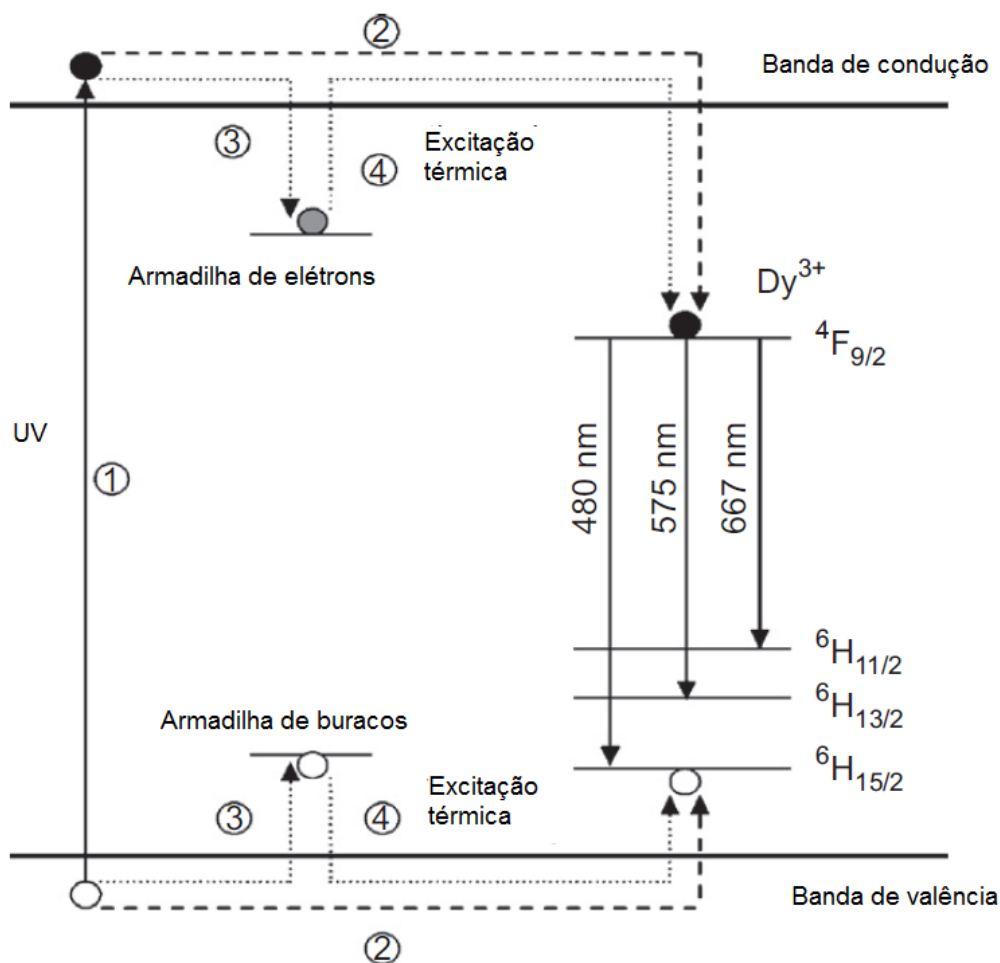


Figura8: Diagrama do processo de luminescência persistente em silicatos de cálcio e magnésio dopados com disprósio [Adaptado de 9].

3.5 Terras Raras

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), designa-se o termo “terras-raras” para os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y), além dos elementos Lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

O termo “terras” refere-se à antiga denominação de metais com elevado potencial de oxidação e que formam óxidos estáveis e insolúveis em água. Essa classificação persiste, em termos de nomenclatura, tanto para as terras raras quanto para os metais alcalino terrosos (em inglês, *alkaline earth*). Já o termo “raras” não se refere à abundância, e sim à pureza e à dificuldade de separação e identificação, em virtude da elevada similaridade química entre

esses elementos, considerando-se que os elementos Túlio (Tm, 0,5 ppm) e Lutécio (Lu, 0,8 ppm), que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes do que elementos como Prata (Ag, 0,07 ppm) e Bismuto (Bi, 0,008 ppm) [57-60].

As terras raras apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n 5d^x$ ($0 \leq n \leq 14$ e $x = 1$ para os elementos La, Ce, Gd e Lu, e $x = 0$ para os demais). O estado de oxidação predominante para os elementos terras raras é o estado trivalente (TR^{3+}). Entretanto, alguns lantanídeos podem apresentar os estados divalente ou tetravalente (TR^{2+} , TR^{4+}), mas estes íons são geralmente menos estáveis que os cátions trivalentes. Sc, Y e La formam somente íons trivalentes, pois a retirada de três elétrons conduz à configuração de gás nobre. Semelhantemente, Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu) formam apenas cátions R^{3+} , pois apresentam configuração $4f^7$ e $4f^{14}$, respectivamente. Os íons TR^{2+} e TR^{4+} mais estáveis são formados pelos elementos que podem apresentar as configurações f^0 , f^7 ou f^{14} , como é o caso do Ce^{+4} (configuração f^0), Eu^{2+} e Tb^{4+} (configuração f^7), e Yb^{2+} (configuração f^{14}) [57,59].

Uma das grandes vantagens dos íons terras raras se deve à blindagem efetiva sobre a camada 4f exercida pelas camadas 5s e 5p, que protegem a camada 4f do efeito do campo cristalino que resulta em bandas de emissão e absorção extremamente finas, diferente dos íons de metais do bloco d, que apresentam bandas mais largas [23,59]. A largura das bandas está relacionada ao desdobramento dos sub-níveis de energia, que é muito menor para a configuração 4f ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) do que para as configurações 3d ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$), 4d ($\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$) e 5d ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$), devido à blindagem do orbital 4f [25].

As características das terras raras derivam das particularidades da sua estrutura eletrônica. No decorrer da série, ocorre o preenchimento gradual do orbital interno 4f, o que resulta numa contração progressiva dos raios atômicos e iônicos e da diminuição do número de coordenação (fenômeno conhecido como contração lantanídica) [23, 57]

A Tabela 3 mostra os elementos terras raras, com suas configurações eletrônicas (para o átomo e para o íon trivalente), e o raio iônico (também para o íon trivalente).

Tabela3: Configurações eletrônicas e raios iônicos dos elementos lantanídeos (Adaptado [3, 64])

Elemento (Símbolo)	Configuração eletrônica (átomo)	Configuração eletrônica (TR ³⁺)	Estado fundamental	Raio iônico (Å)
Lantânio (La)	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	¹ S ₀	1,061
Cério (Ce)	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	² F _{5/2}	1,034
Praseodímio (Pr)	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	³ H ₄	1,013
Neodímio (Nd)	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}	0,995
Promécio (Pm)	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄	0,979
Samário (Sm)	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0,964
Európio (Eu)	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀	0,950
Gadolínio (Gd)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	0,938
Térbio (Tb)	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆	0,923
Disprósio (Dy)	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}	0,908
Hólmio (Ho)	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈	0,894
Érbio (Er)	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	0,881
Túlio (Tm)	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆	0,869
Ítérbio (Yb)	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}	0,858
Lutécio (Lu)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀	0,848

Em função de suas propriedades luminescentes, os íons TR³⁺ podem ser agrupados em quatro grupos: [3, 58-60,64].

- Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Lu³⁺: não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos; apresentam configuração com a camada 4f vazia (Escândio, Ítrio, Lantânio) ou cheia (Lutécio);
- Gd³⁺: por apresentar a camada 4f semipreenchida, e por isso mais estável, a diferença entre o estado fundamental (⁸S_{7/2}) e o primeiro estado excitado (⁶P_{7/2}) é de 32000 cm⁻¹, o que faz que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta, sendo assim utilizado como “branco” no estudo das propriedades luminescentes de complexos com outros íons TR³⁺

- Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} : a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado corresponde à energia da radiação visível; emitindo nas seguintes regiões:
 - Sm^{3+} : ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$, 643 nm (laranja);
 - Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, 614 nm (vermelho);
 - Tb^{3+} : ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, 545 nm (verde);
 - Dy^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, 573 nm (amarelo).
- Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} : são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.

Nas últimas décadas, um grande número de fósforos dopados com terras raras vem sendo desenvolvido. Seu uso é baseado principalmente nas emissões intensas e quase monocromáticas por parte desses elementos quando incorporados em uma matriz hospedeira adequada.

3.5.1 Termos espectroscópicos

É comum descrevermos as configurações eletrônicas de átomos hidrogenóides (ou seja, com apenas um elétron) em função dos números quânticos n , l , m_l , s e m_s . Já em átomos polieletrônicos, mais especificamente os íons lantanídeos, as interações entre os diferentes elétrons levam a diferentes configurações, chamadas de microestados, com diferentes energias. Estes microestados são descritos por novos números quânticos [65]:

- S: número quântico de momento angular de spin total;
- L: número quântico de momento angular orbital. É geralmente representado pelas letras S, P, D, F, G, que correspondem a $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$;
- J: número quântico de momento angular total, dado por $L-S$ (para $n < 7$) ou $L+S$ ($n > 7$)

Os termos espectroscópicos dos lantanídeos, utilizados para designar cada microestado individualmente, são representados por: [61, 65]

$$2S+1 L_J$$

A degenerescência da configuração em uma determinada camada eletrônica se dá pelo coeficiente binomial mostrado na Equação 4 (Para a camada f, l=3) [61]

$$\frac{(4l + 2)}{n! (4l + 2 - n)!} = \frac{14!}{n! (14 - n)!} \quad (4)$$

Onde n corresponde ao número de elétrons na camada s, p, d ou f. Para o íon disprósio (Dy^{3+} , $4f^9$, $n = 9$), o coeficiente dá 2002, ou seja, os nove elétrons presentes na camada $4f^9$ podem se organizar de 2002 maneiras diferentes, dando origem aos microestados.

Essa degenerescência se dá pelos seguintes fatores [61,62]:

- Repulsão eletrônica: interação eletrostática entre os elétrons da camada 4f; desdobramento em $(2S + 1)$ termos;
- Acoplamento spin-órbita: resulta da interação entre o momento de spin magnético do elétron e o campo magnético gerado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo; desdobramento em J níveis (L-S ou L+S)
- Perturbação do campo cristalino: causado pela interação entre os elétrons 4f e os elétrons dos ligantes; níveis Stark, dependentes da simetria do sistema;
- Efeito Zeeman: desdobramento dos níveis energéticos por um campo magnético externo.

A Figura 9 mostra os desdobramentos dos níveis de energia dos íons terras raras, tomando como exemplo o íon Eu^{3+} .

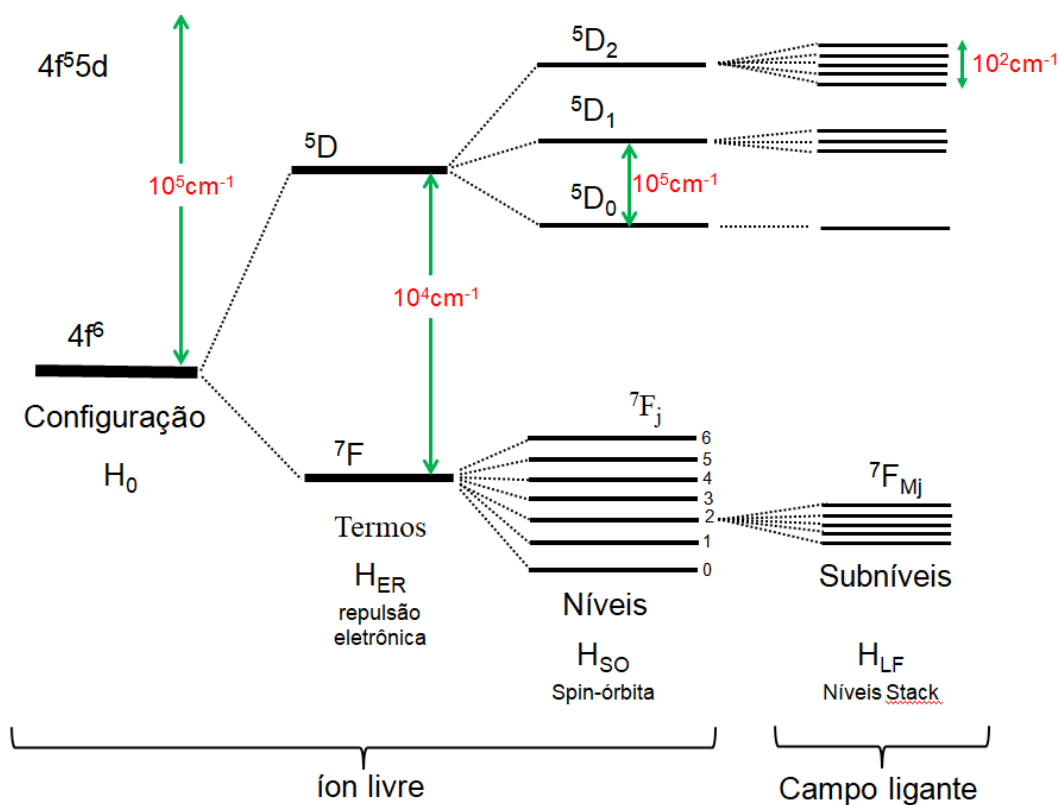


Figura 9: Desdobramento dos níveis de energia do íon Eu^{3+} . Adaptado [62]

A Tabela 4 mostra as regras de seleção para as transições f-f e f-d dos íons terras raras, em função dos números quânticos S, L e J [63]. Estas transições podem ocorrer por meio dos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico.

Tabela 4: Regras de seleção para as transições inter e intraconfiguracionais dos íons de Terras Raras

Transição	ΔS	ΔL^*	ΔJ^*
Dipolo Elétrico (f-d)	0	0, ± 1	0, ± 1
Dipolo Elétrico forçado (f-f)	0	2, 4, 6	2, 4, 6
Dipolo Magnético (f-f)	0	0	0, ± 1
Quadrupolo Elétrico (f-f)	0	0, ± 1 , ± 2	0, 1, 2

* Transições entre dois estados com $L=0$ ou $J=0$ são SEMPRE proibidas

3.5.2 Transições $4f^n-4f^n$

A blindagem dos orbitais 4f pelos orbitais 5s e 5p resulta em linhas finas de emissão características dos íons lantanídeos. Essa blindagem também conduz ao desdobramento dos subníveis $^{2S+1}L_J$ em torno de 100 cm^{-1} , muito menor quando comparado ao desdobramento das configurações 3d ($\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$), 4d ($\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$) e 5d ($\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$)[25]

Por serem proibidas pela regra de Laporte, estas transições entre estados de mesma paridade não ocorrem pelo mecanismo de dipolo elétrico. Entretanto, a regra de seleção pode ser relaxada caso o íon se encontre em um sítio sem centro de inversão, devido à perturbação por acoplamento vibrônico e mistura de estados de paridades opostas [22, 25, 60, 66]. Assim, estas transições passam a ser parcialmente permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, podendo ocorrer nas regiões do visível, infravermelho próximo e ultravioleta. Algumas destas transições são altamente sensíveis a mudanças no ambiente cristalino do íon Terra Rara, sendo assim chamadas de hipersensíveis [55,63].

3.5.3 Transições $4f^n-4f^{n-1}5d^1$

Estas transições são mais presentes em íons lantanídeos bivalentes (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} , Tm^{2+}), e nos trivalentes que podem apresentar alta estabilidade no estado tetravalente (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+})[25,55]. Para os demais íons trivalentes, estas transições apresentam números de onda superiores a 50000 cm^{-1} ($\lambda < 200 \text{ nm}$), sendo assim inacessíveis à excitação UV [20, 63,66]. Estas transições são permitidas por paridade, assim apresentando maior intensidade e largura de banda, menor tempo de vida e maior deslocamento de Stokes do que as transições $4f^n-4f^n$. As posições dos níveis de energia 5d são fortemente influenciados pelo campo cristalino e efeito nefelauxético (expansão da nuvem eletrônica – quanto maior a covalência, menor a diferença entre o estado $4f^{n-1}5d^1$ e $4f^n$ e maior o comprimento de onda da emissão) [20, 55].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais de partida

- Solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3): preparada por dissolução de metassilicato de sódio em água destilada sob agitação; $[\text{SiO}_2] = 88,9178$ g/Kg
- Cloretos de Ca, Mg e Dy: preparadas por dissolução dos respectivos óxidos (previamente calcinados a 900°C) em HCl 12 M :
Solução de CaCl_2 , $[\text{CaO}] = 91,5503$ g /kg
Solução de MgCl_2 , $[\text{MgO}] = 58,0702$ g /kg;
Solução de DyCl_3 , $[\text{Dy}_2\text{O}_3] = 0,02$ mol /L
- Solução de Floculante: 0,02% NP-10 (*Nonylphenol Ethoxylate*) da Dow Química

4.2 Processos de Síntese

4.2.1 Série 1 – Síntese por catálise básica para obtenção de gel da sílica

Quantidades estequiométricas das soluções de Ca, Mg e Dy foram utilizadas para obtenção da fase diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), variando-se o teor de Dy^{3+} . Em um béquer, foi preparado o gel de sílica adicionando-se HCl 3M gota a gota em solução de Na_2SiO_3 , diluída com água destilada (10%) e etanol (5%), sob agitação constante à temperatura ambiente. Após 10 segundos, foi obtido o gel, que foi filtrado e lavado com água destilada até cloreto negativo (a total remoção dos íons Cl^- é verificada testando o líquido com nitrato de prata). Em outro béquer foram misturadas as soluções de cloreto de cálcio, de magnésio e de disprósio (a quantidade deste último foi alterada em função do teor de disprósio desejado para as diferentes amostras), e a esta mistura foi adicionada solução de NaOH concentrado, para obtenção de um precipitado branco, que corresponde aos hidróxidos dos cátions. Foi adicionado NaOH até o ponto em que não se observasse a formação de mais precipitado branco. A este precipitado foi adicionada uma solução de floculante para auxiliar na decantação, e então o líquido sobrenadante foi removido até a remoção dos

íons Cl^- . Após a remoção dos íons Cl^- neste mesmo béquer foi adicionado o gel de sílica lavado, e esta mistura (gel + hidróxidos) foi colocada em um dispersor ultrassônico por 15 minutos, e em seguida o material foi seco em estufa por 12h e calcinado a 900°C por 3 h. O pó calcinado foi caracterizado por MEV, DRX e Espectroscopia de Luminescência. O fluxograma do procedimento seguido é mostrado na Figura 10. A Tabela 5 mostra a relação das amostras preparadas, com seus respectivos teores de Dy^{3+} .

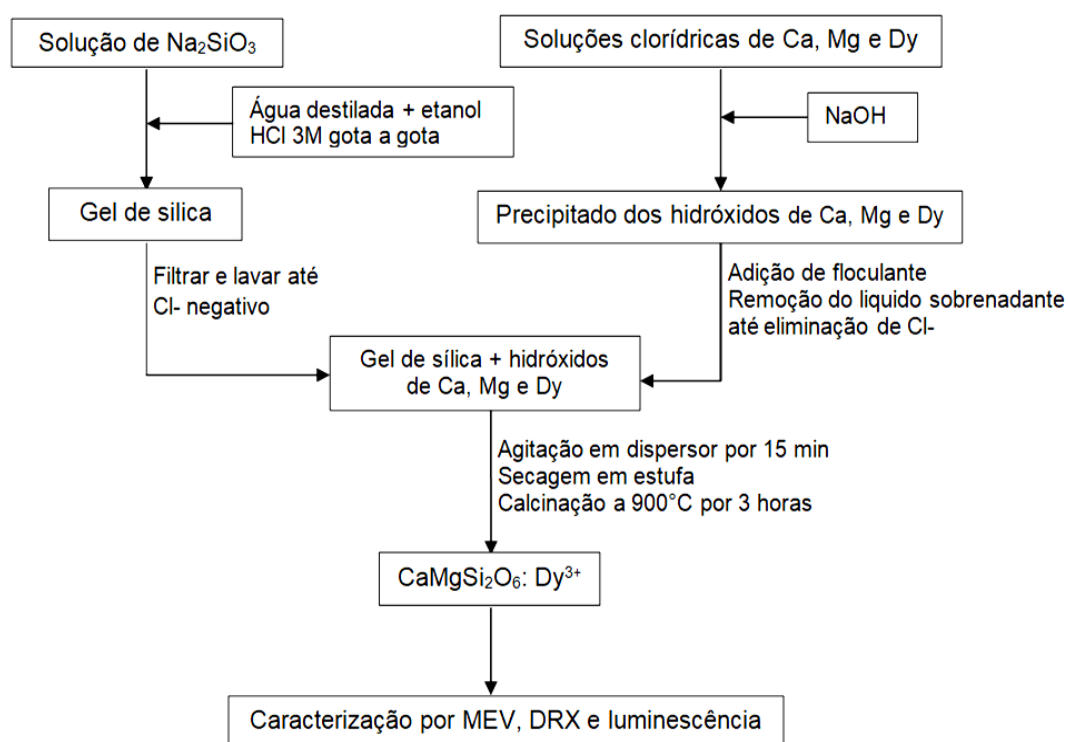


Figura 10: Fluxograma do processo de síntese de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6: \text{Dy}^{3+}$, Série 1, Síntese por catálise básica para obtenção de gel da sílica.

Tabela 5: Relação das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6: \text{Dy}^{3+}$ preparadas na série 1, por catálise básica para obtenção de gel da sílica, variando-se o teor de Dy^{3+}

AMOSTRA	Dy^{3+} (at%)
Dy05	0,5
Dy10	1,0
Dy15	1,5
Dy20	2,0

4.2.2 Série 2 – Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem

Foi preparada uma nova série de amostras. O gel de sílica e os hidróxidos de cálcio, magnésio e disprosio foram preparados da mesma forma que na série 1 (Fig. 10), com a diferença de que a lavagem para remoção dos íons cloreto foi feita após a mistura e secagem. A separação do sólido e líquido da suspensão foi realizada por centrifugação. Após a lavagem do material até Cl⁻ negativo, o sólido foi seco a 70°C e calcinado a 900°C por 3 horas. O procedimento foi seguido conforme mostra o fluxograma da Figura 11. A relação das amostras preparadas por este procedimento com seus respectivos teores de Dy³⁺ é apresentada na Tabela 6.

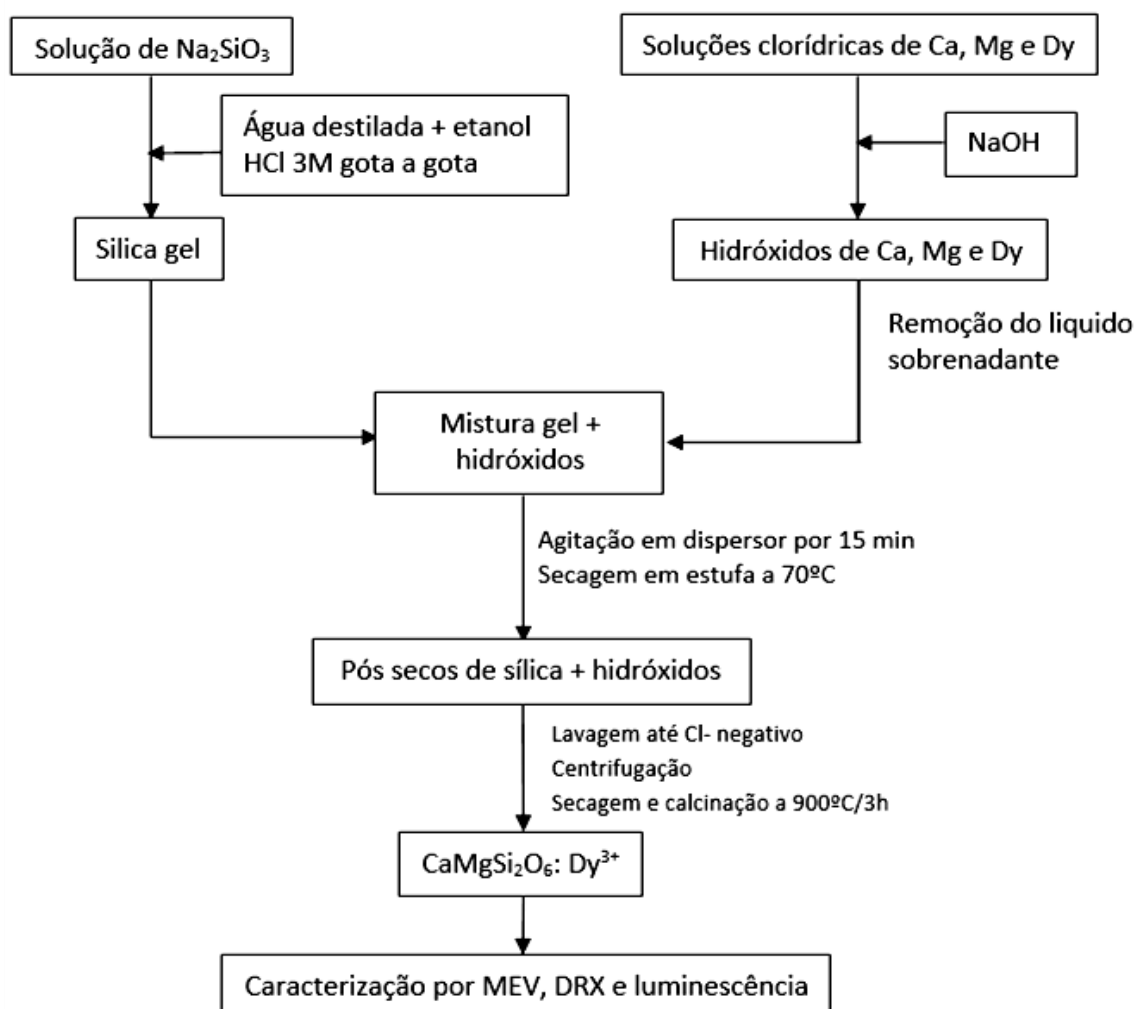


Figura 11: Fluxograma do processo de síntese de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6: \text{Dy}^{3+}$, série 2- Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem

Tabela 6: Relação das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Dy^{3+} preparadas na série 2, por catálise básica para obtenção de gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem, variando-se o teor de Dy^{3+}

AMOSTRA	Dy^{3+} (%átomo)
S-Dy10	1,0
S-Dy15	1,5
S-Dy20	2,0

4.2.3 Série 3 – Síntese por catálise ácida para obtenção de gel de sílica

Esta série de amostras foi obtida por dissolução dos óxidos sólidos de cálcio, magnésio e disprósio em HCl concentrado. Em seguida adicionou-se solução de Na_2SiO_3 em quantidade estequiométrica e a mistura foi mantida em repouso por duas horas, tempo necessário para a obtenção de um gel monolítico e rígido. O gel obtido foi seco em estufa e calcinado a 900°C por 1 hora. Tabela 7 mostra as amostras sintetizadas por este método, variando-se o teor de Dy^{3+} . O Fluxograma do método de síntese está representado na Figura 12. A

Tabela 7: Relação das amostras de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Dy^{3+} preparadas na série 3, por catálise ácida para obtenção de gel da sílica, variando-se o teor de Dy^{3+}

AMOSTRA	Dy^{3+} (%átomo)
AD-025	0,25
AD-05	0,50
AD-10	1,00
AD-15	1,50
AD-20	2,00

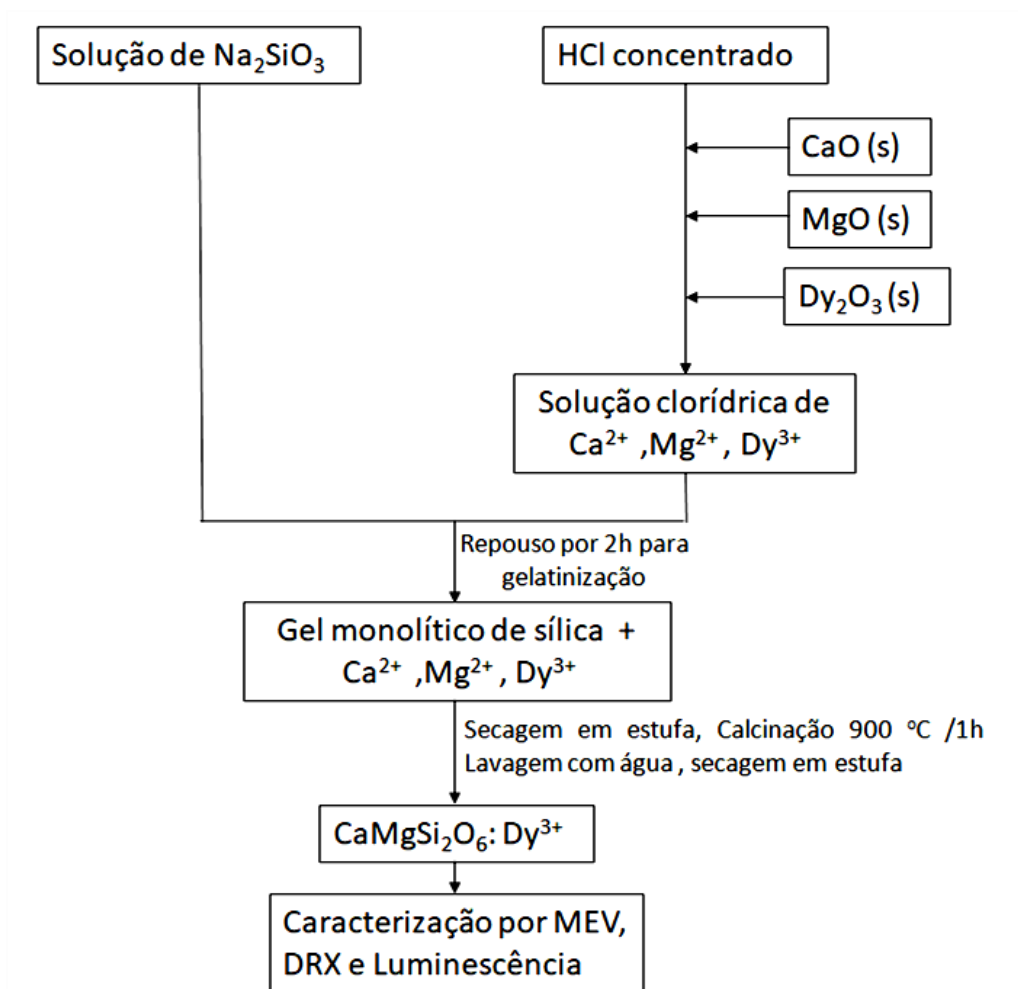


Figura 12: Fluxograma do processo de síntese de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6: \text{Dy}^{3+}$, série 3 - Síntese por catálise ácida para obtenção de gel de sílica

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia e tamanho de partícula das amostras preparadas foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o equipamento Table top TM3000, e as amostras foram depositadas sobre fita de carbono, sem necessidade de recobrimento.

4.3.2 Difração de Raios X

A técnica de Difração de raios X (DRX) foi utilizada para confirmar a obtenção da fase cristalina diopsita. Foi utilizado o Difratorômetro Rigaku. O intervalo analisado foi entre 10 e 80°, com passo de 0,05°.min⁻¹, utilizando o comprimento de onda Cu-K α (1,54 Å)

4.3.3 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação das amostras foram obtidos no fluorímetro Fluoro Log Horiba Jobin Yvon. Primeiramente foi obtido o espectro de excitação, monitorado em 576 nm (a emissão característica do íon disprósio) a temperatura ambiente, e a partir do pico mais intenso foram monitorados os espectros de emissão, no intervalo de 450 a 700 nm. Para a obtenção das curvas de persistência luminescente, as amostras foram previamente irradiadas a 343 nm por aproximadamente 5 minutos antes do início da medida de emissão. A cor de emissão das amostras foi analisada através do diagrama CIE com o auxílio do software SpectraLux [69]

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Série 1- Catálise básica para obtenção de gel de sílica

A Figura 13 mostra os difratogramas de DRX das amostras da série 1: Dy05 (teor 0,5 % átomo em Dy), Dy10 (teor 1,0 % átomo em Dy), Dy15 (teor 1,5 % átomo em Dy) e Dy20 (teor 2,0 % átomo em Dy), da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção da sílica e variando-se o teor de Dy.

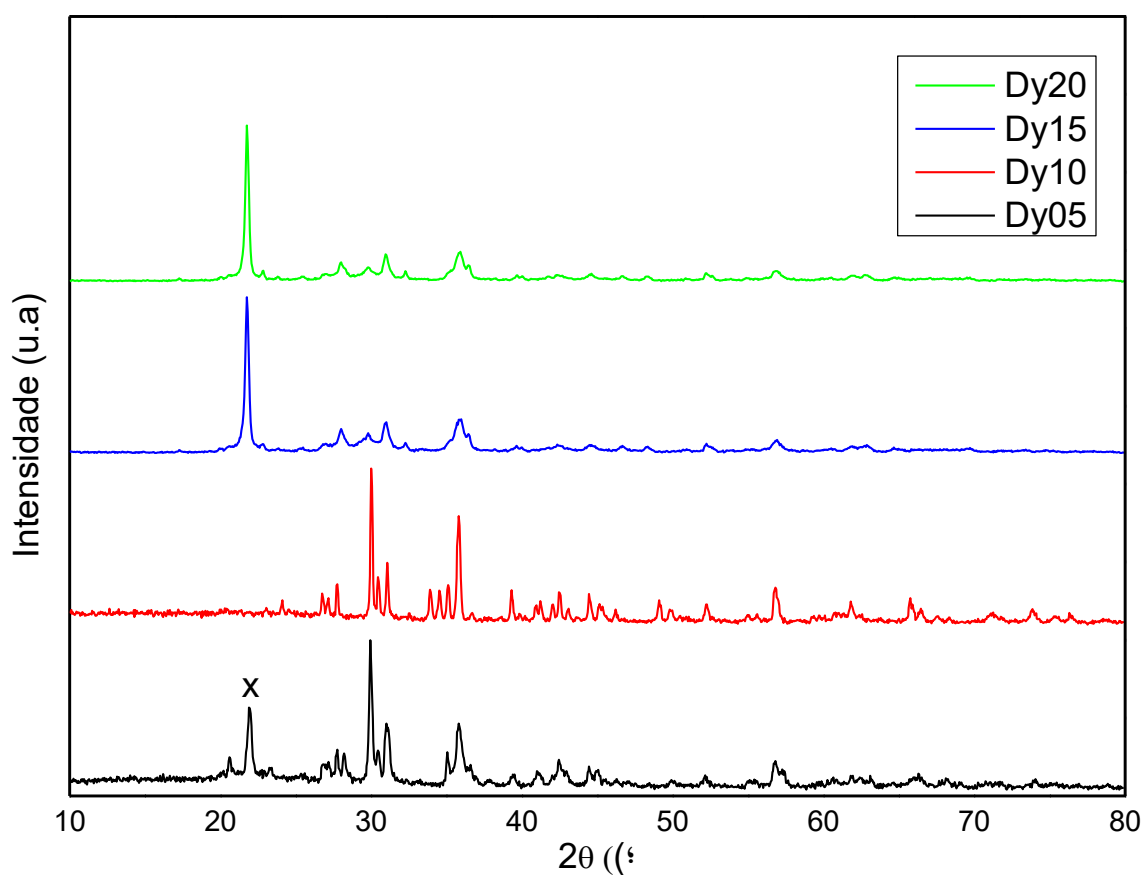


Figura 13: Difratogramas das amostras da série 1, Dy05 (teor de 0,5 % átomo em Dy), Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy), série 1, da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção de gel da sílica.

Pelos difratogramas mostrados na Figura 13, as amostras Dy05 e Dy10 apresentaram a fase diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, PDF 01-075-1092) como fase principal, embora a amostra Dy05 tenha apresentado um pico correspondente à cristobalita (SiO_2 , PDF 82-512), indicado com um X na Figura. Já as amostras Dy15 e Dy20 apresentaram somente cristobalita como fase principal, sem a presença de fases do sistema CaO-MgO-SiO_2 . Acredita-se que houve perda de cálcio e magnésio na etapa de lavagem para eliminação de íons cloreto, devido ao volume excessivo de água utilizado, que acabou por dissolver os hidróxidos de cálcio e magnésio.

As Figuras 14 e 15 mostram, respectivamente, os espectros de excitação e emissão por espectrofotometria de luminescência, das amostras da série 1 Dy05, Dy10, Dy15 e Dy20 da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção da sílica e variando-se o teor de Dy.

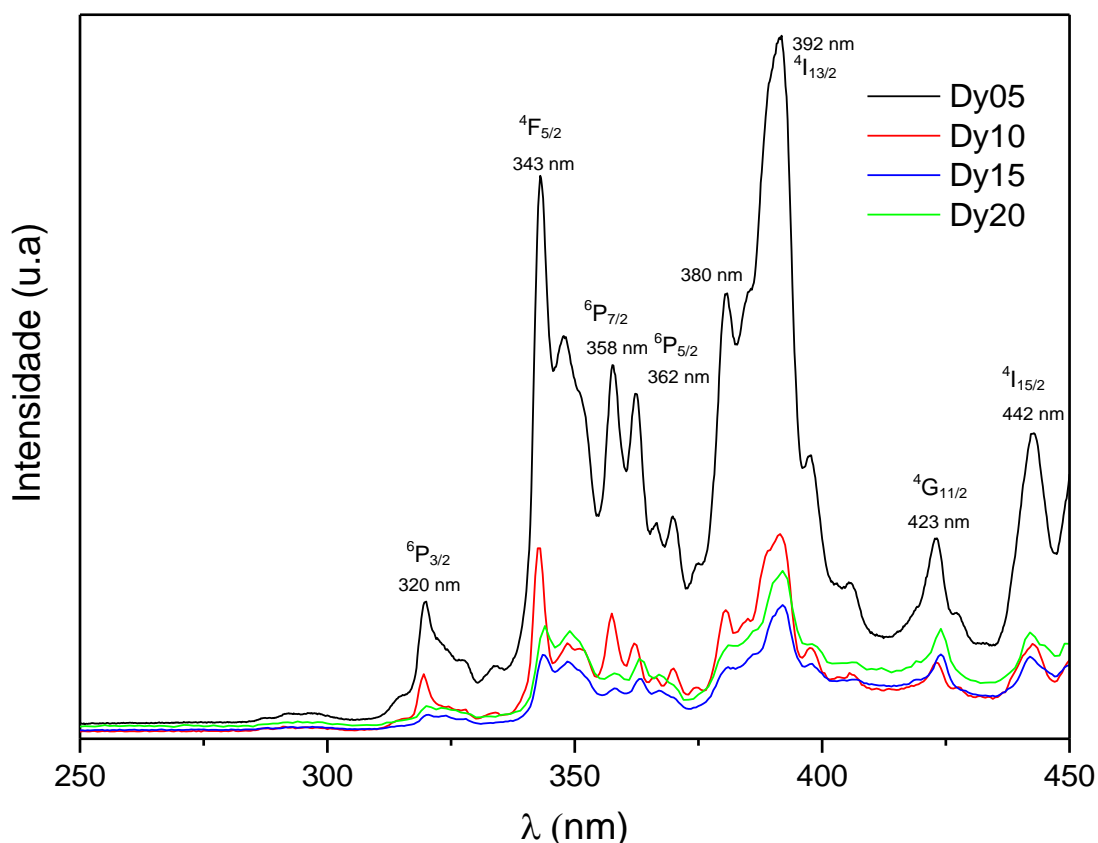


Figura 14: Espectro de excitação por espectrofotometria de luminescência, das amostras, Dy05 (teor de 0,5% átomo em Dy), Dy10 (teor de 1,0% átomo em

Dy), Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy) da série 1, da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção de gel da sílica

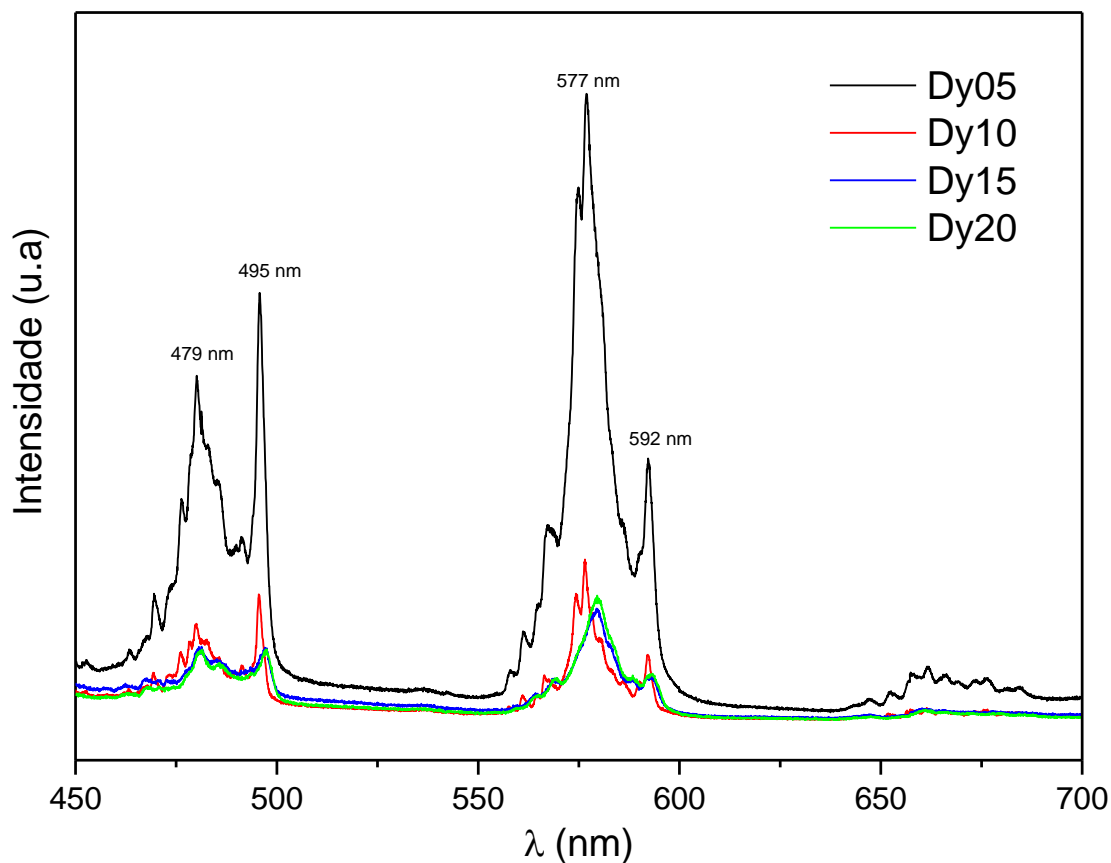


Figura 15: Espectro de emissão por espectrofotometria de luminescência das amostras Dy05 (teor de 0,5% átomo em Dy), Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy) da série 1, da Tabela 5, utilizando catálise básica para obtenção da sílica

Analisando o espectro de excitação na Figura 14, observam-se picos indicados em 320, 343, 358, 362, 380, 392 (mais intenso), 423 e 442 nm. Alguns destes comprimentos de onda estão associados a transições específicas do íon Dy^{3+} , do estado fundamental ${}^6H_{15/2}$ para os seguintes estados excitados: ${}^6P_{3/2}$ (320 nm), ${}^4F_{5/2}$ (343 nm), ${}^6P_{7/2}$ (358 nm), ${}^6P_{5/2}$ (362 nm), ${}^4I_{13/2}$ (392 nm), ${}^4G_{11/2}$ (423 nm), ${}^4I_{15/2}$ (442 nm) [7, 9, 67, 68], sendo que estes picos estão mais definidos nas amostras Dy05 (teor de 5% átomo em Dy) e Dy10 (teor de 10% átomo em Dy).

O espectro de emissão da Figura 15 apresenta os picos de emissão característicos do íon Dy^{3+} , localizados nas regiões do azul (479, 495 nm) e do amarelo (577, 592 nm), correspondentes, respectivamente, às transições ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$, sendo que o pico de 577 nm foi o que apresentou maior intensidade em todas as amostras. Os picos também se encontram alargados devido à presença dos níveis Stark para as transições ${}^4F_{9/2} - {}^6H_J$ [2, 3, 10]. No espectro da amostra Dy05 também é possível observar uma pequena banda na região espectral do vermelho (~660 nm), referente à transição ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{11/2}$. Também pode ser observado que o pico de emissão da região amarela (577 nm) apresentou maior intensidade do que os picos na região do azul. Segundo a teoria de Judd-Ofelt, quando o íon Dy^{3+} se encontra em um sítio sem centro de inversão, a transição hipersensível amarela (${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$, $\Delta J = 2$) será predominante. A emissão mais forte no amarelo também é desejada para reduzir a temperatura de cor do fósforo e gerar uma luz mais clara [2, 3, 8, 12]. Assim como no espectro de excitação (Figura 14), as amostras Dy05 e Dy10 apresentam picos de emissão mais definidos e de maior intensidade para a amostra Dy05. As amostras Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e Dy20 (teor de 2% átomo em Dy), que segundo os padrões de DRX obtidos (Fig. 13), são constituídas de cristobalita, apresentaram picos de intensidade muito baixa em ambos os espectros, indicando que a cristobalita não é um material eficiente como host para íons Dy^{3+} .

5.2 Série 2 - Síntese por catálise básica para obtenção de gel de sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem

A Figura 16 mostra os difratogramas de DRX das amostras obtidas da série 2, S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy) da série 2, Tabela 6, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

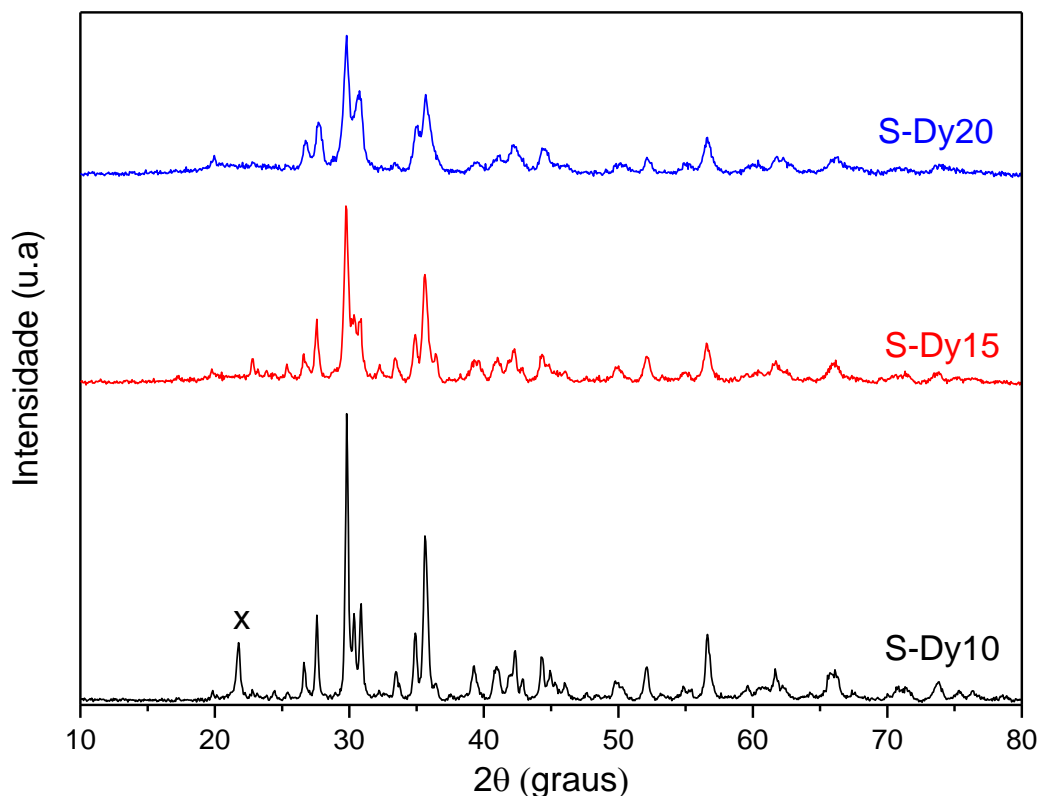


Figura 16: Difratomogramas de DRX das amostras S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy) da série 2, Tabela 6, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção de gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

Os três difratogramas da Figura 16 mostraram correspondência com o difratograma da diopsita (PDF 01-075-1092). A amostra S-Dy10 apresenta um pico correspondente à cristobalita, indicado por um X na figura.

As Figura 17, 18 e 19 apresentam as micrografias obtidas por MEV das amostras da série 2, Tabela 6: S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy), preparadas utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

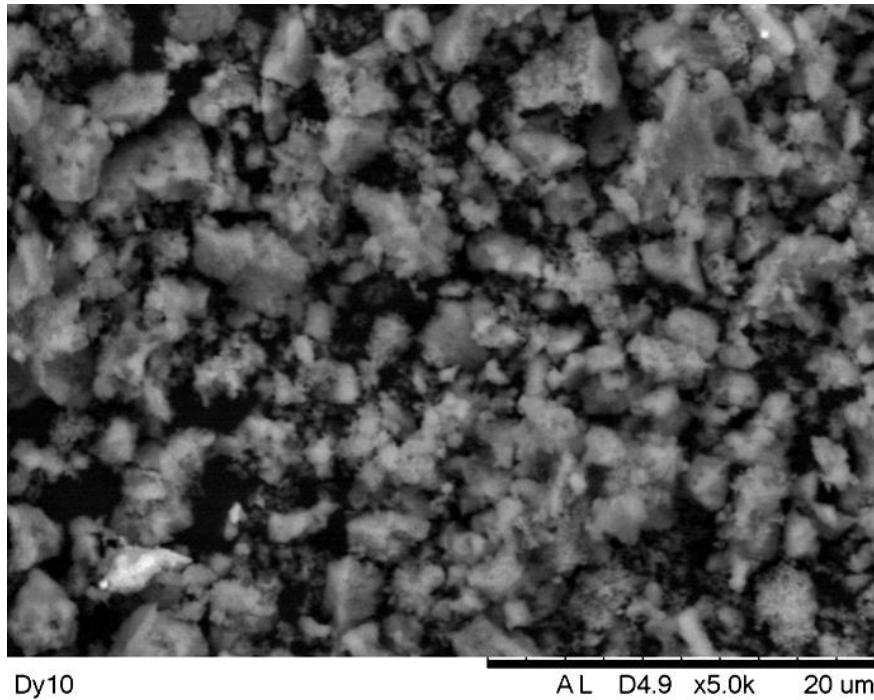


Figura 17: Micrografia obtida por MEV da amostra S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

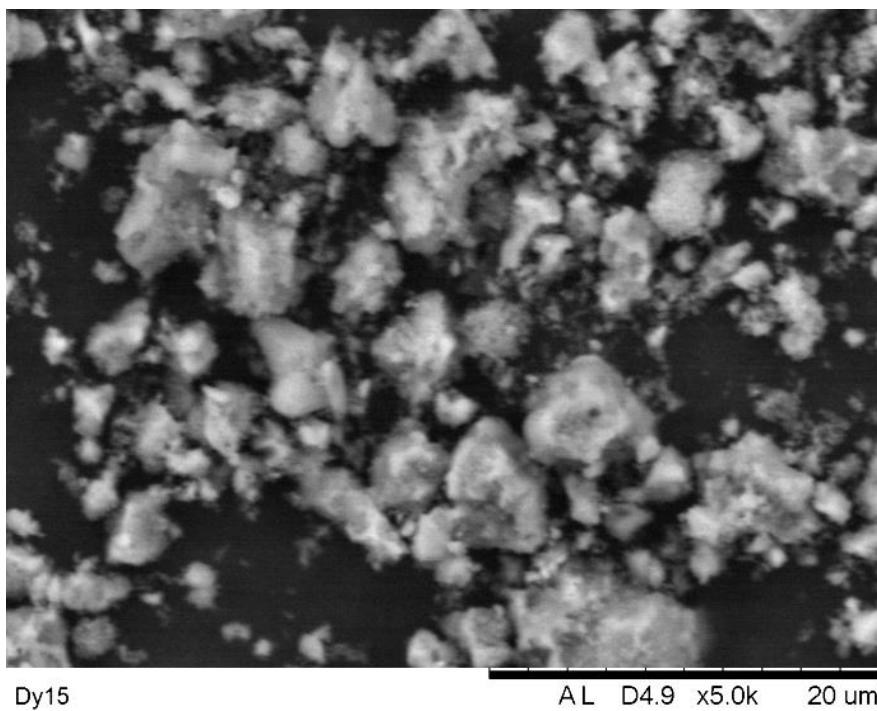


Figura 18: Micrografia da obtidas por MEV da amostra S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

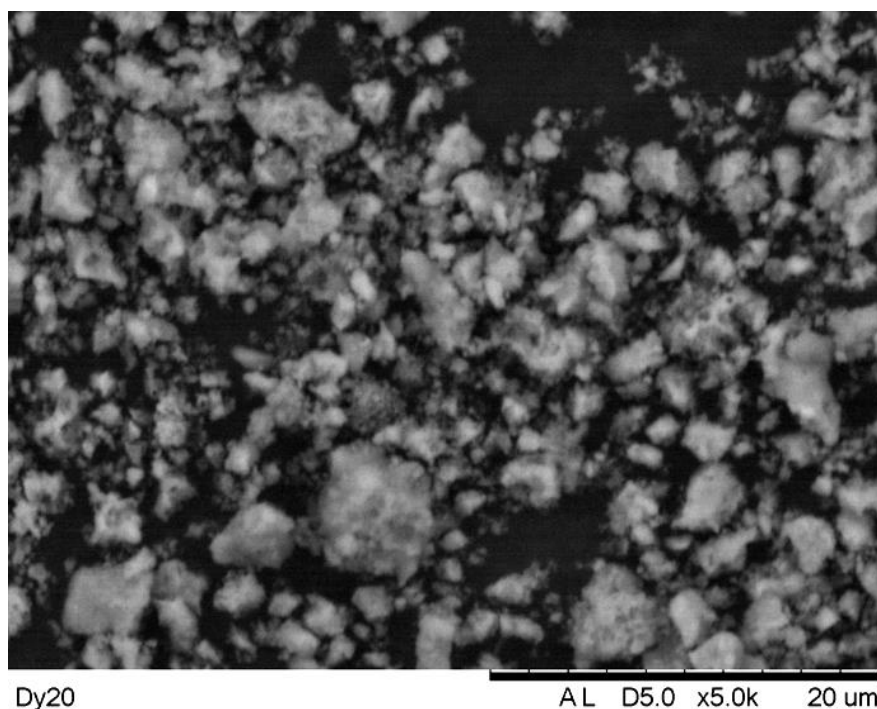


Figura 19: Micrografia obtida por MEV da amostra da S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

Nas micrografias das Figuras 17 a 19 é possível observar a presença de aglomerados de aparência fraca (*soft*) e morfologia irregular, com dimensões da ordem de 2 a 6 μm , constituídos de partículas finas, submicrométricas, de aspecto arredondado.

As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, os espectros de excitação e emissão das amostras da série 2, Tabela 6: S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy) da série 2, Tabela 6, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

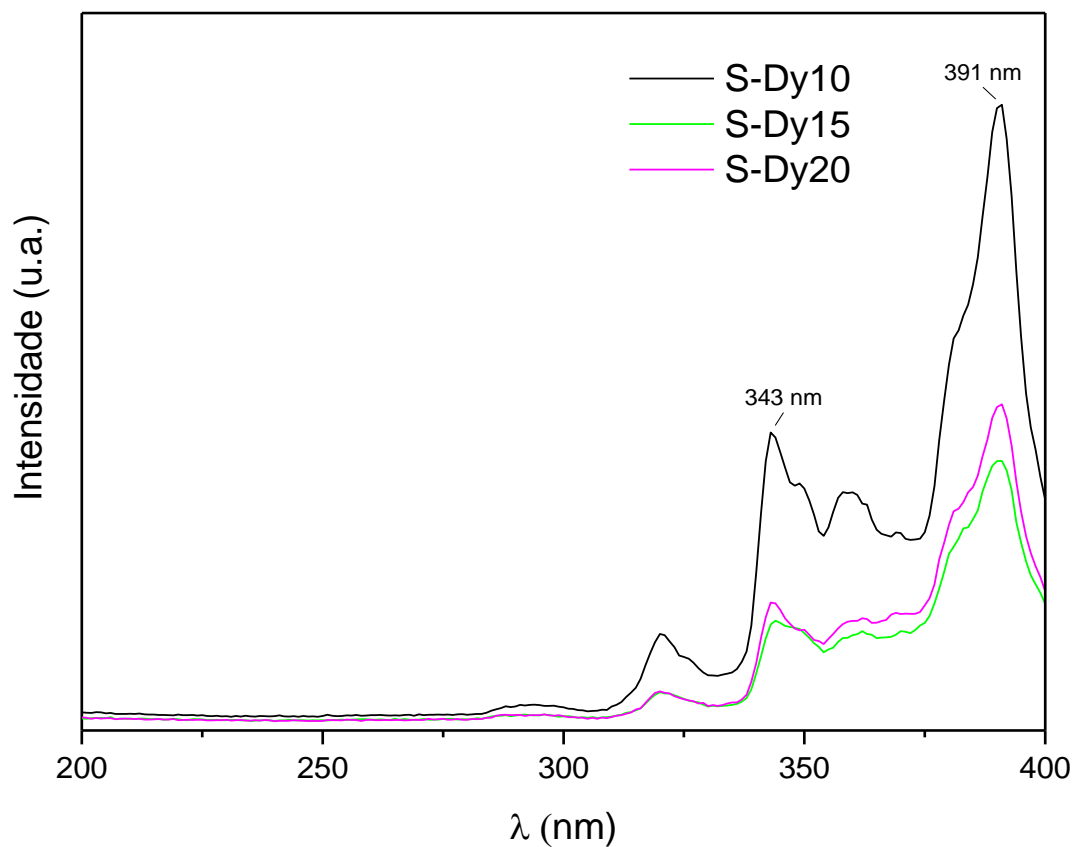


Figura 20: Espectro de excitação das amostras da série 2, Tabela 6: S-Dy10 (teor de 1% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2% átomo em Dy) da série 2, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

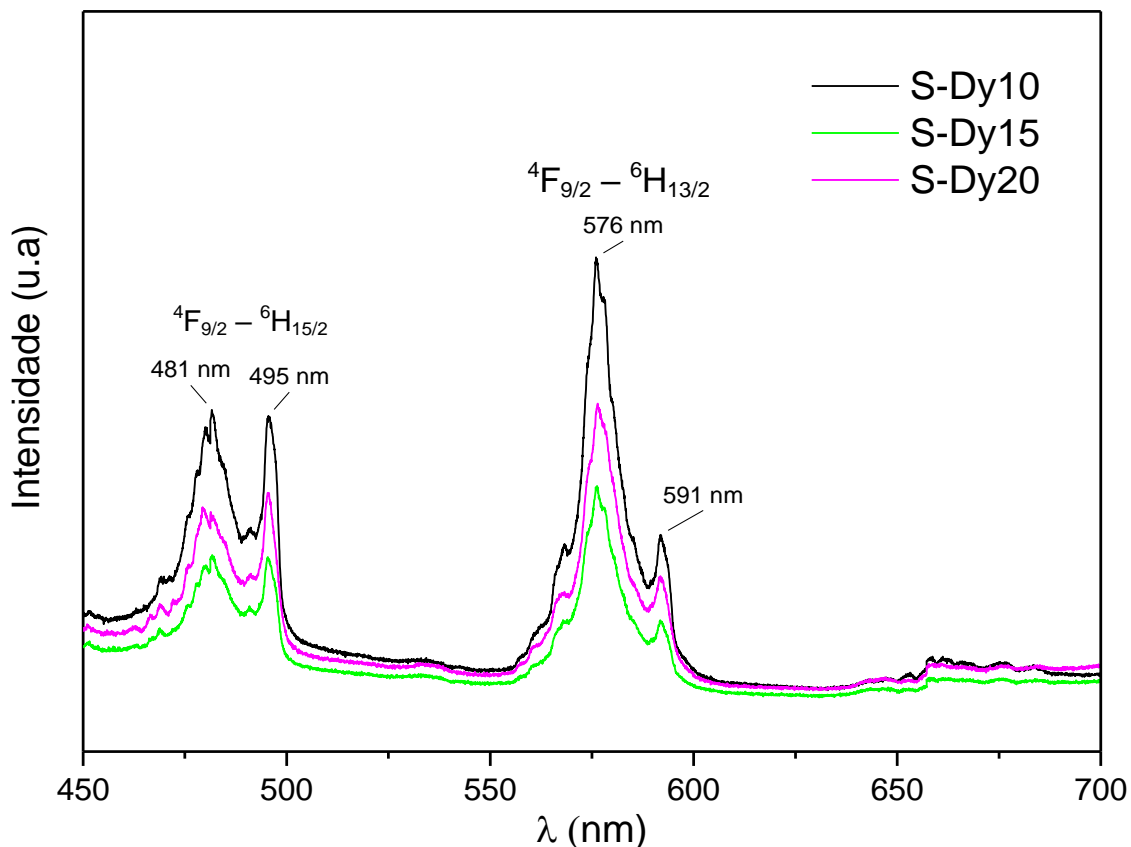


Figura 21: Espectro de emissão das amostras da série 2, Tabela 6: S-Dy10 (teor de 1,0% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy), preparados utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

Conforme observado no espectro de excitação apresentado na Fig.20, as três amostras apresentaram picos em 343 e 391nm, sendo que este último foi utilizado para monitorar o espectro de emissão.

Os picos também apresentaram menor resolução do que o espectro de emissão das amostras da série 1 (Fig.15).

Analisando o espectro de emissão da Fig.21, as intensidades de todos os picos, localizados nas mesmas regiões que os picos da série 1 (Fig. 15) diminuem da amostra S-Dy 10 para a S-Dy-15 e depois aumentam na amostra S-Dy-20, que apresentou intensidades intermediárias.

A Figura 22 mostra o diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) das amostras S-Dy10 (teor

de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 2, Tabela 6, preparadas utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

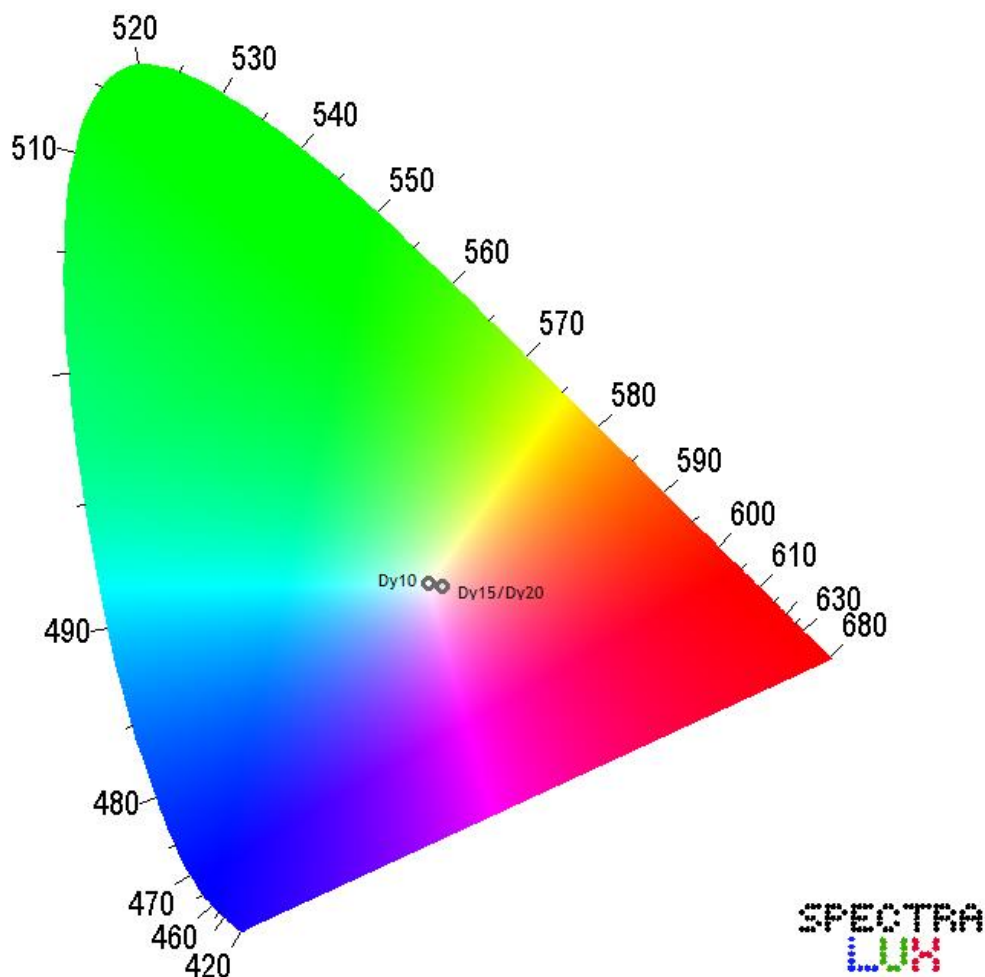


Figura 22: Diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) das amostras S-Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy), da série 2, Tabela 6, preparadas utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

A Tabela 8 mostra as coordenadas CIE, calculadas com o Software Spectra Lux, das amostras S-Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy), preparadas

utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

Tabela 8: Coordenadas CIE, calculadas com o Software Spectra Lux, das amostras S-Dy10 (teor de 1,0 % átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e S-Dy20 (teor de 2,0 % átomo em Dy), preparadas utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

Amostra	x	y
S-Dy10	0,3504	0,3354
S-Dy15	0,3630	0,3330
S-Dy20	0,3629	0,3328

Pela Tabela 8, a amostra S-Dy10 foi a que apresentou as coordenadas mais próximas da emissão branca ideal ($x = y = 0,3333$) [2, 3, 8, 10, 12], enquanto as demais estão deslocadas para a região do vermelho, conforme mostra o diagrama da Fig. 25.

As Figuras 23 a 25 mostram as curvas de decaimento de persistência das amostras série 2, Tabela 6: S-Dy10(teor de 1,0% átomo em Dy), S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy)e S-Dy20(teor de 2,0% átomo em Dy) da série 2, Tabela 6, preparados utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

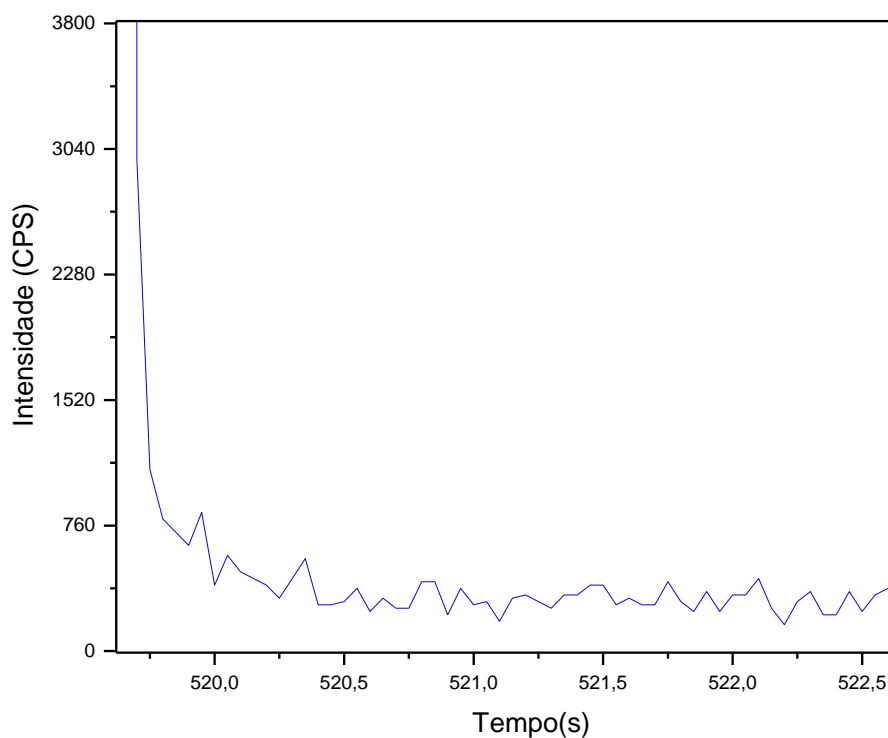


Figura 23: Curva de decaimento da persistência luminescente da amostra S-Dy10 (teor de 1, 0% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

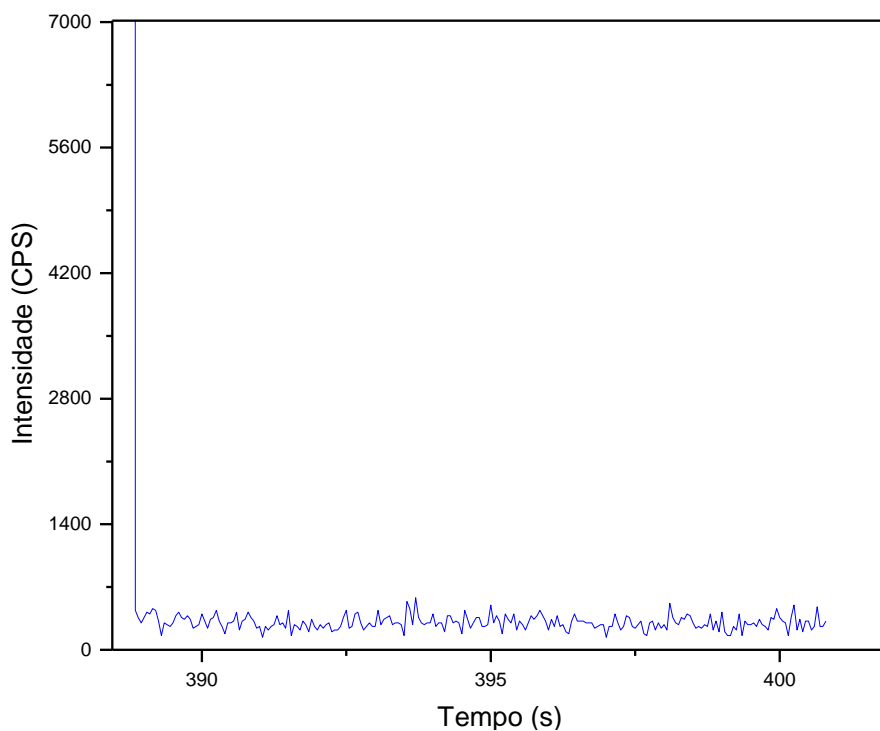


Figura 24: Curva de decaimento da persistência luminescente da amostra S-Dy15 (teor de 1,5% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

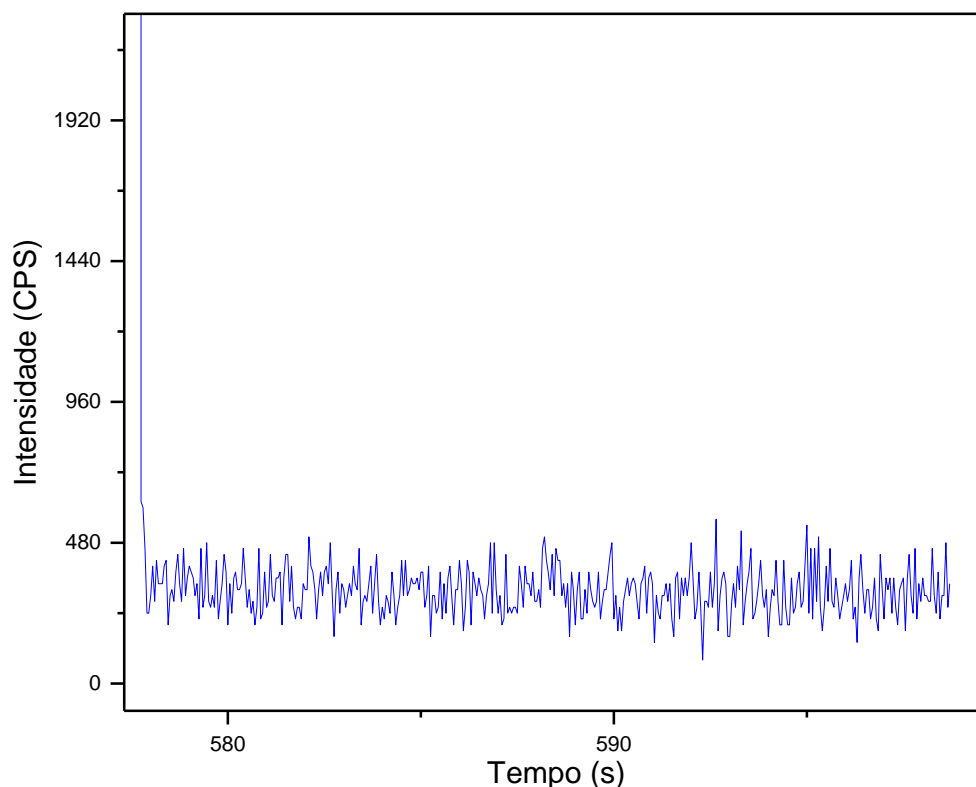


Figura 25: Curva de decaimento da persistência luminescente da amostra S-Dy20 (teor de 2,0% átomo em Dy), preparada utilizando-se catálise básica para obtenção do gel da sílica e lavagem dos pós após mistura e secagem.

Observando-se as curvas das Figuras 23a 25, verifica-se um decaimento muito brusco e quase linear da intensidade da luminescência depois de cessada a irradiação, com uma forte presença de ruído do equipamento. Este decaimento rápido implica que os *traps* criados se apresentam em profundidade e/ou concentração muito baixos, o que pode ser devido aos métodos de síntese via úmida utilizados. Assim, o material não apresenta persistência luminescente.

5.3 Série 3 – Síntese por catálise ácida para obtenção de gel de sílica

A Figura 26 mostra os difratogramas de DRX das amostras da série 3, sintetizadas por catálise ácida para obtenção de gel da sílica, das amostras AD-025 (teor de 0,25% átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e

AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 3, Tabela 7, preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

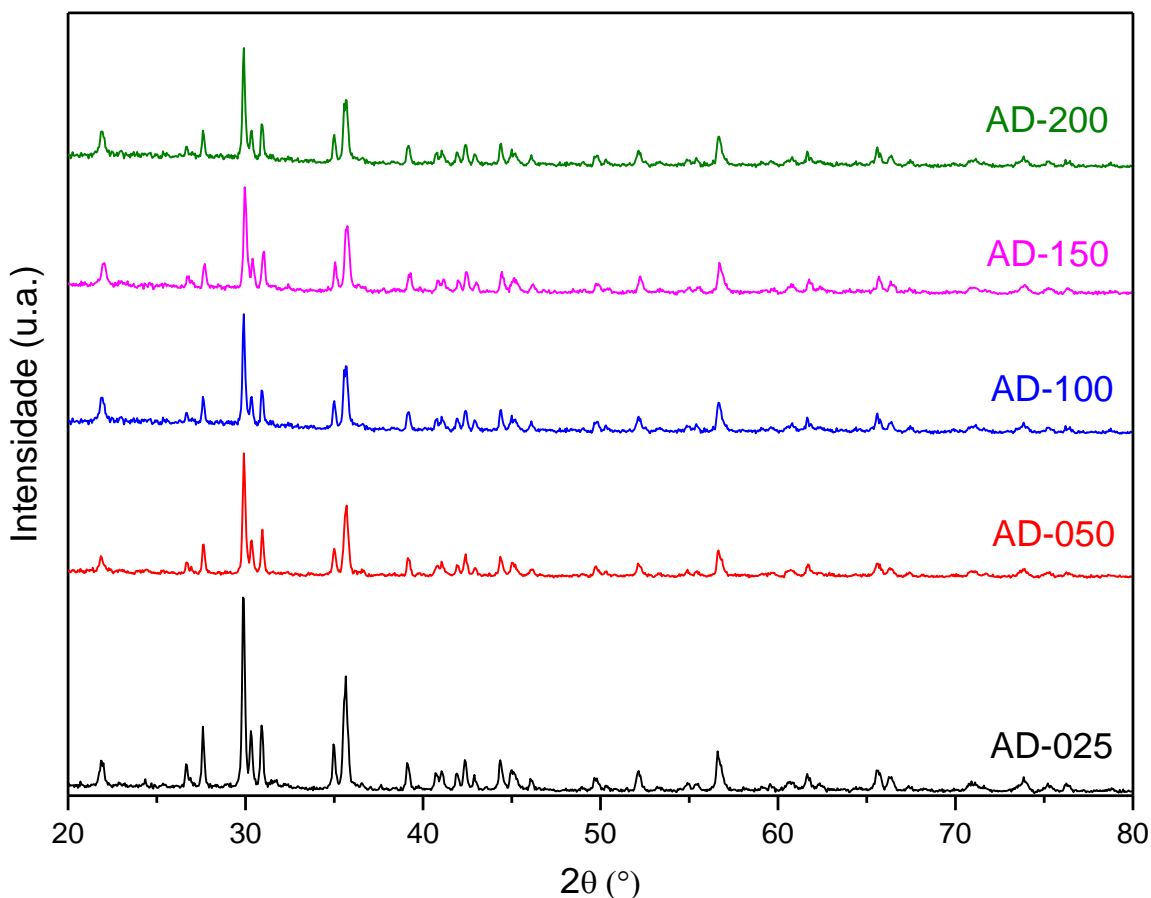


Figura 26: Difratogramas de DRX das amostras AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 3, Tabela 7, preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

Todos os difratogramas da Figura 26 apresentam correspondência com o padrão de DRX da diopsita (PDF 01-075-1092). Também pode ser observada a redução da intensidade dos picos com o aumento do teor de disprosio. As Figuras 27 a 31 apresentam as micrografias dessas amostras.

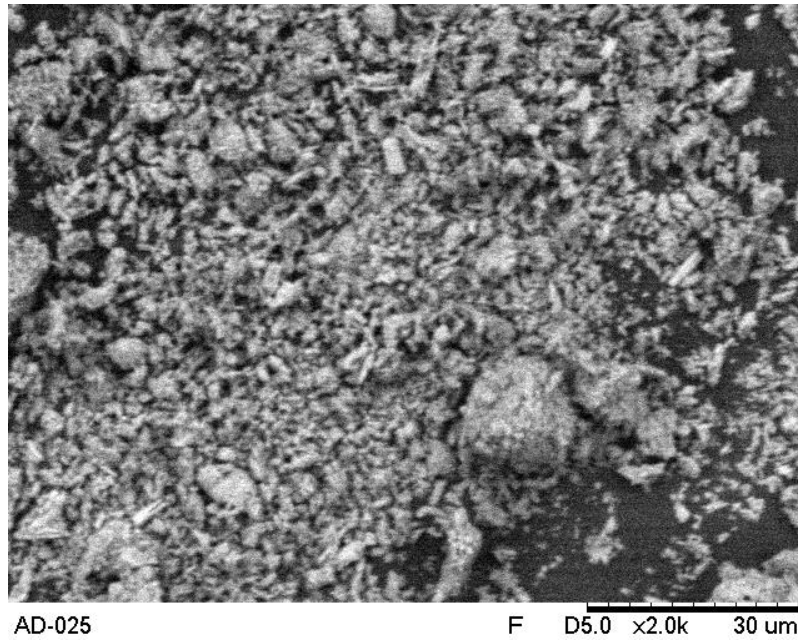


Figura 27: Micrografia da amostra AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

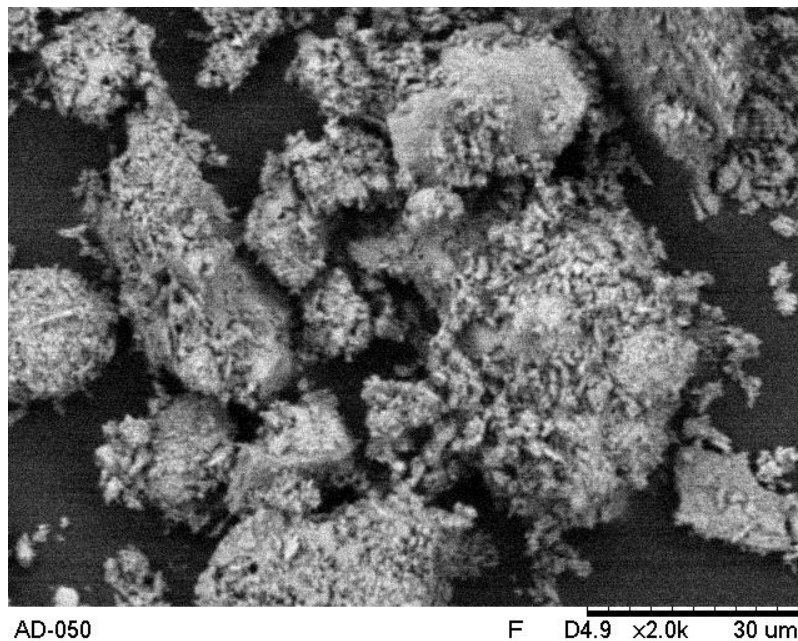


Figura 28: Micrografia da amostra AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

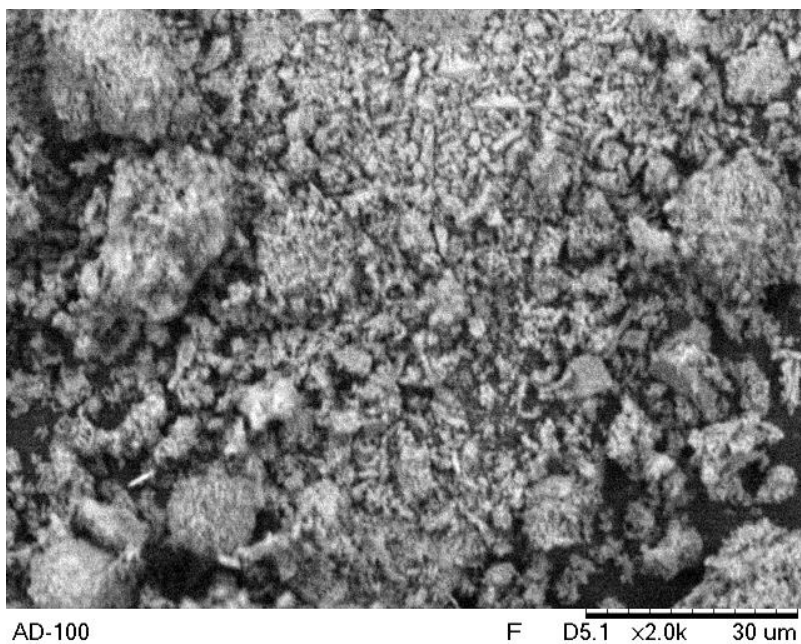


Figura 29: Micrografia da amostra AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

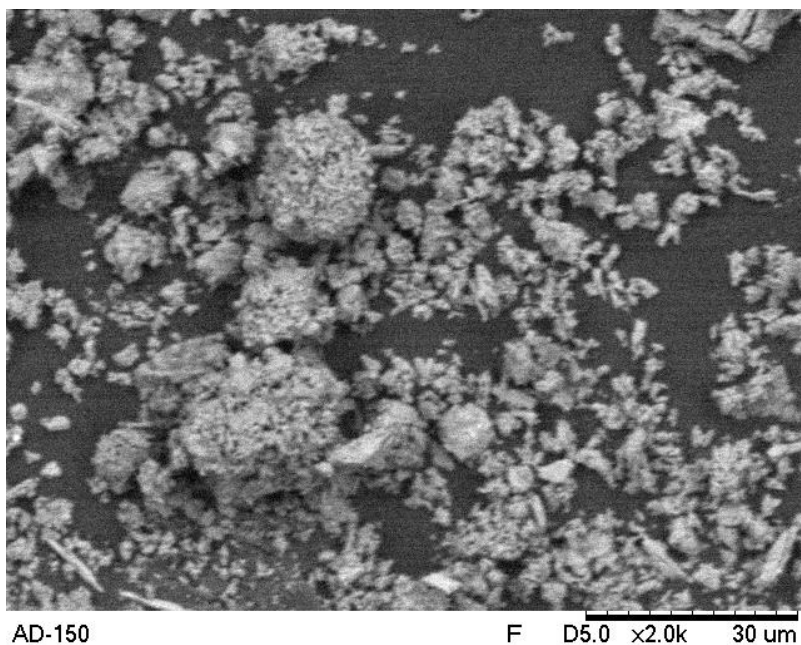


Figura 30: Micrografia da amostra AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

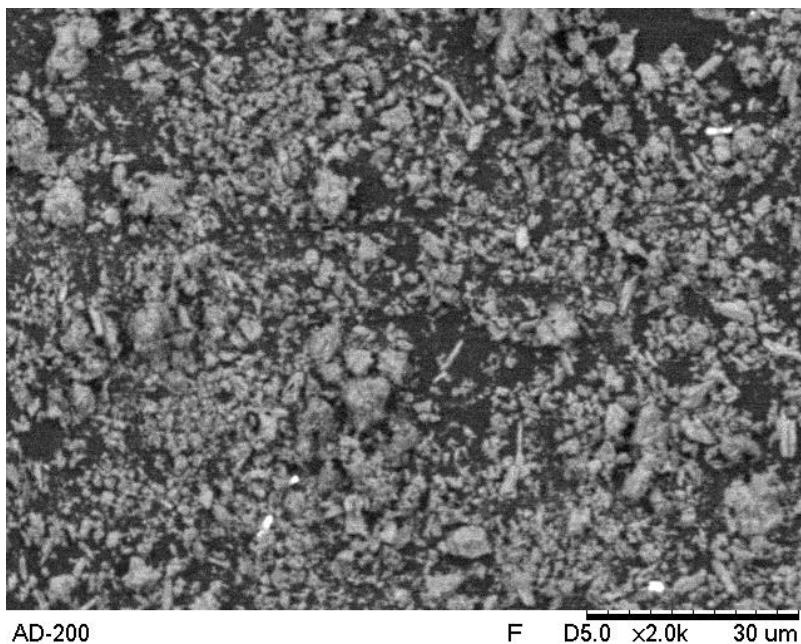


Figura 31: Micrografia da amostra AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy), da série 3, Tabela 7, preparada utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

Nas micrografias das Figuras 27 a 31, é possível observar aglomerados de morfologia irregular e porosos, e presença de partículas mais finas ($< 3 \mu\text{m}$), com morfologia alongada e também arredondadas.

A Figura 32 apresenta o espectro de emissão das amostras AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 3, Tabela 7, preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

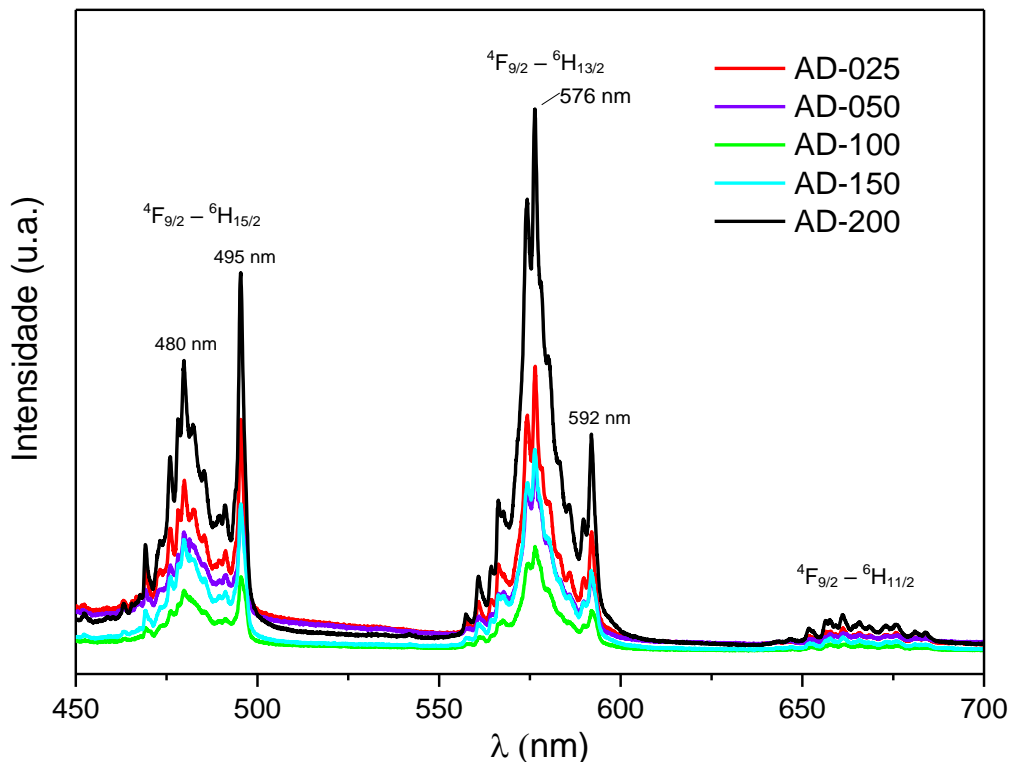


Figura 32: Espectros de emissão das amostras espectro de emissão das amostras AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) da série 3, Tabela 7, preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

Observando os espectros da Fig.32, as intensidades de emissão diminuem da amostra AD-025 até a amostra AD-100, e depois voltam a aumentar para a amostra AD-200, que apresentou a maior intensidade de todas. Este comportamento está em discordância com o que era esperado de acordo com a literatura [8, 9], segundo a qual a intensidade deveria aumentar primeiro, com o teor de disprósio, e a partir de determinado ponto (*concentration quenching*), diminuir novamente.

A Figura 33 mostra o diagrama de cromaticidade CIE das amostras da série 3, Tabela 7, AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

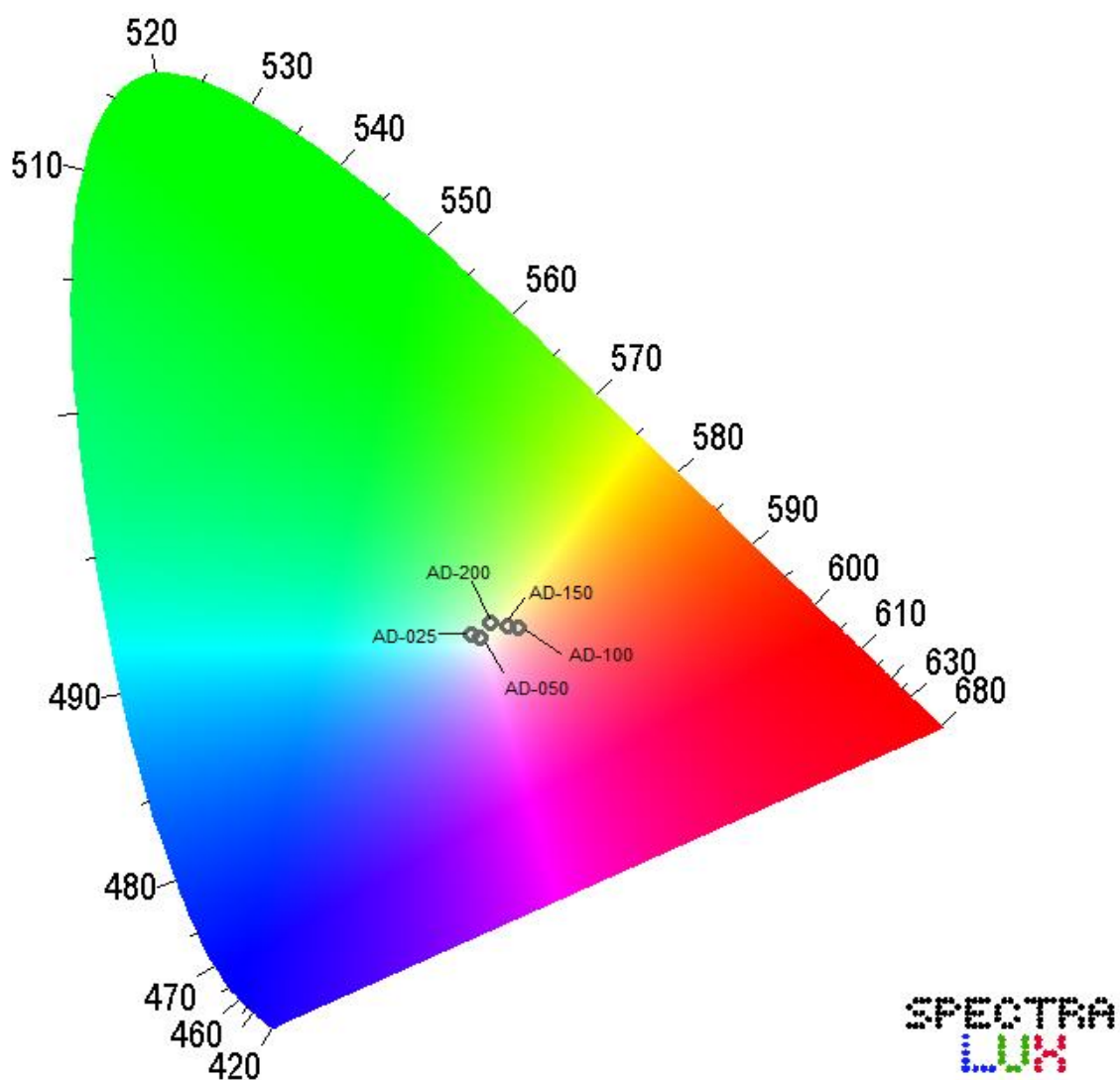


Figura 33: Diagrama de cromaticidade CIE das amostras da série 3, Tabela 7, AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

A Tabela 9 mostra as coordenadas de cromaticidade CIE das amostras das amostras da série 3, Tabela 7, AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy), AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy) preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

Tabela 9: Coordenadas de cromaticidade CIE das amostras da série 3, Tabela 7, AD-025 (teor de 0,25 % átomo em Dy),AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy), AD-100 (teor de 1,0 % átomo em Dy), AD-150 (teor de 1,5 % átomo em Dy) e AD-200 (teor de 2,0 % átomo em Dy)preparadas utilizando-se catálise ácida para obtenção do gel da sílica.

Amostra	x	y
AD-025	0,3390	0,3440
AD-050	0,3458	0,3412
AD-100	0,3779	0,3496
AD-150	0,3685	0,3517
AD-200	0,3549	0,3547

Conforme mostra o diagrama CIE da Fig.33e as coordenadas da Tabela 9, as amostras com AD-25 (teor de 0,25 % átomo em Dy) e AD-050 (teor de 0,50 % átomo em Dy)foram as que mais se aproximaram da emissão branca ideal. Enquanto que as amostras AD-100, AD-150 e AD-200 apresentam coordenadas deslocadas para as regiões, respectivamente, do vermelho, amarelo e verde.

6 CONCLUSÕES

- Devido à solubilidade dos hidróxidos de cálcio e magnésio, deve haver certo controle na lavagem do precursor. Sem isso, pode haver a formação de fases indesejadas, como cristobalita, que não são eficientes como *host*;

- As amostras da série 3, na qual não foi feita coprecipitação dos cátions, foram as que apresentaram morfologia mais regular e maior facilidade para formação da fase diopsita; a calcinação foi feita em apenas uma hora ao invés de três horas para as outras séries;

- As menores concentrações de disprósio (0,5 e 1%) foram as que resultaram em emissões com maior intensidade e cor mais próxima do branco, segundo o diagrama CIE. O aumento da concentração de disprósio deslocou as coordenadas de cromaticidade em direção à região do vermelho;

- Independente do teor de disprósio, as amostras apresentaram decaimento de luminescência muito rápido e quase linear. Devido ao método de síntese utilizado, o material obtido apresentou poucos defeitos, o que inviabiliza seu uso como fósforo persistente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIN, Jun *et al.* **Multiform Oxide Optical Materials via the Versatile Pechini-Type Sol-Gel Process: Synthesis and Characteristics.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 16, p. 5835-5845, 2007.
- [2] PAWAR, A. U. *et al.* Blue and red dual emission nanophosphor $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{n+} ; crystal structure and electronic configuration. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 3, p. 659-664, 2012.
- [3] PAGANINI, Paula Pinheiro. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica.** 2012. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15042013-141559/>>. Acesso em: 2017-02-03.
- [4] YU, M.; LIN, J.; FANG, J. **Silica Spheres Coated With YVO_4 : Eu^{3+} Layers Via Sol-Gel Process: A Simple Method to Obtain Spherical Core-Shell Phosphors.** Chemistry of Materials, v. 17, n. 7, p. 1783-1791, 2005.
- [5] FELDMANN, Claus *et al.* **Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application.** Advanced Functional Materials, v. 13, n. 7, p. 511-516, 2003.
- [6] AKAT'EVA, L. V.; KOZYUKHIN, S. A. Luminophores based on synthetic calcium silicates. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 49, n. 5, p. 706-713, 2015.
- [7] SAHU, Ishwar Prasad *et al.* Luminescence properties of dysprosium doped calcium magnesium silicate phosphor by solid state reaction method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1329-1338, 2015.
- [8] SAHU, Ishwar Prasad *et al.* Dysprosium doped di-calcium magnesium di-silicate white light emitting phosphor by solid state reaction method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 12, p. 9907-9920, 2015.

- [9] CHEN, Yonghuet *al.* Comparison study of the luminescent properties of the white-light long afterglow phosphors: $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{3+}$ ($x= 1, 2, 3$). **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 5, p. 531-535, 2009.
- [10] FEI, Qin; CHANG, Chengkang; MAO, Dali. Luminescent properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ long lasting phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 390, n. 1-2, p. 133-137, 2005.
- [11] HE, Hong et al. Observation of fluorescence and phosphorescence in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 3, p. J69-J73, 2010.
- [12] CHANDRAKAR, Priya, BISEN, D.P., BAGHEL, R.N., CHANDRA, B. P. Synthesis and Optical Properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ Phosphors. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 10, p. 3450-3457, 2015
- [13] SAHU, Ishwar Prasad; BISEN, D. P.; BRAHME, Nameeta. Dysprosium doped di-strontium magnesium di-silicate white light emitting phosphor by solid state reaction method. **Displays**, v. 35, n. 5, p. 279-286, 2014.
- [14] ONANI, Martin O.; DEJENE, Francis B. Photo-luminescent properties of a green or red emitting Tb^{3+} or Eu^{3+} doped calcium magnesium silicate phosphors. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 137-140, 2014.
- [15] SAHU, Ishwar Prasad. Effect of charge compensator ion on dysprosium doped di-calcium magnesium di-silicate phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 1, p. 892-902, 2017
- [16] PAWAR, Amol *et al.* Emission controlled dual emitting Eu-doped $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ nanophosphors. **Journal of Luminescence**, v. 157, p. 131-136, 2015.
- [17] SAHU, Ishwar Prasad. Studies on the photoluminescence behavior of rare earth (Ce, Sm, Eu, Dy, Tb) activated calcium magnesium silicate phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10353-10363, 2016.
- [18] SHERIKAR, Baburao N.; UMARJI, A. M. Synthesis of diopside by solution combustion process using glycine fuel. In: **International Journal of Modern Physics: Conference Series**. World Scientific Publishing Company, 2013. p. 217-223.

- [19] VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mario N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 6, p. 731-738, 2011.
- [20] GAO, Guojun. **Tunable photoluminescence from rare earth and transition metal ions activated silicate glasses and glass ceramics**. 2014. Tese de Doutorado. Acesso
- [21] MURTHY, K. V. R.; VIRK, Hardev Singh. Luminescence phenomena: an introduction. In: **Defect and Diffusion Forum**. Trans Tech Publications, 2014. p. 1-34.
- [22] HAN, Jinkyu. **Synthesis and luminescence properties of rare earth activated phosphors for near UV-emitting LEDs for efficacious generation of white light**. University of California, San Diego, 2013.
- [23] CICILLINI, Simone Aparecida. **Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006. doi:10.11606/T.59.2006.tde-18012007-104925. Acesso em: 2016-11-01.
- [24] BINNEMANS, Koen. **Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials**. Chemical reviews, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
- [25] RODRIGUES, Lucas Carvalho Veloso. **Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-26042013-093515/>>. Acesso em: 2015-12-01.
- [26] BLASSE, George; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Springer Science & Business Media, 2012.
- [27] YE, S. et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 71, n. 1, p. 1-34, 2010.
- [28] TISSUE, Brian M. Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts. **Chemistry of materials**, v. 10, n. 10, p. 2837-2845, 1998.

- [29] NIEDERBERGER, Markus. **Nonaqueous Sol–Gel Routes To Metal Oxide Nanoparticles**. Accounts of Chemical Research, v. 40, n. 9, p. 793-800, 2007.
- [30] MILEA, C. A.; BOGATU, C.; DUTA, A. **The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process**. Bulletin of The Transilvania University of Brasov, v. 4, p. 53, 2011.
- [31] MELO JÚNIOR, Jair Pereira de. **Efeito dos surfactantes sobre o sensor sólido de óxido nítrico preparado pelo processo Sol-Gel**. 2009. Tese (Doutorado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59135/tde-03052010-112234/>>. Acesso em: 2016-01-14.
- [32] AWANO, Carlos Miranda. **Preparação e Caracterização de Sílicas Mesoporosas**. 2012. 82 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/91874>>. Acesso em: 2015-11-20
- [33] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Química Nova. São Paulo: Soc. Brasileira Química, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [34] HANZL, Eiwalt Rodolfo. **Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-26042010-133048/>>. Acesso em: 2015-12-03.
- [35] YAMAGATA, Chieko *et al.* **Influence of the Precursor Concentration on the Characteristics of Silica Powder Obtained from Na₂SiO₃ by a Facile Low Temperature Synthesis Process**. Journal of Materials Science and Engineering. A, v. 2, n. 8A, p. 429, 2012.
- [36] SOUZA, AryaneTofanello de. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações**

- biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa).** 2011. 111 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/92023>>. Acesso em: 2016-03-19
- [37] PANTA, Priscila Chaves. **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético.** Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/87358>>. Acesso em: 2016-03-17
- [38] SU, Bo. **Novel Fabrication Processing For Improved Lead ZirconateTitanate (PZT) Ferroelectric Ceramic Materials.** 1997. Tese de Doutorado. PhD Thesis, Faculty of Engineering, University of Birmingham.
- [39] TIAN, Peijing *et al.* The influence of reductant on the crystallization of CaO–MgO–SiO₂ glass. **Thermochimica Acta**, v. 494, n. 1, p. 30-34, 2009.
- [40] LECOINTRE, A. *et al.* Role of manganese in red long-lasting phosphorescence of manganese-doped diopside for in vivo imaging. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 5, p. 1898-1905, 2013
- [41] ESLAMI, Masoud; HAMNABARD, Zohreh; ALI, Nemati. Synthesis and spectral properties of Nd-doped glass-ceramics in SiO₂-CaO-MgO system prepared by sol-gel method. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 6, p. 595-599, 2013.
- [42] KALANTARI, Erfan *et al.* Green solvent-based sol–gel synthesis of monticellite nanoparticles: a rapid and efficient approach. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 84, n. 1, p. 87-95, 2017.
- [43] ZHANG, Chi *et al.* Improvable luminescent properties by adjusting silicon–calcium stoichiometric ratio in long afterglow phosphors Ca_{1.94}MgSi₂O₇: Eu²⁺ 0.01, Dy³⁺ 0.05. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 898-903, 2016.

- [44] JIANG, L. *et al.* Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -based phosphors co-doped with different rare earth ions. **Journal of alloys and compounds**, v. 377, n. 1-2, p. 211-215, 2004.
- [45] LEE, Sung Hun *et al.* White-light-emitting phosphor: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} , Mn^{2+} and its related properties with blending. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 22, p. 221916, 2006.
- [46] LEE, Sung Hun *et al.* White-Light-Emitting (Ca, Sr, Ba) MgSi_2O_6 : Eu, Mn Phosphor Pumped by Using an Ultraviolet LED. **Journal of Korean Physical Society**, v. 53, p. 2458, 2008.
- [47] KUNIMOTO, Takashi *et al.* Detailed impurity phase investigation by X-ray absorption fine structure and electron spin resonance analyses in synthesis of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$:Eu phosphor. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 4R, p. 042402, 2013.
- [48] KIDA, Tetsuya; RAHMAN, Mohammed Mastabur; NAGANO, Masamitsu. Synthesis of Blue-Emitting $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} Phosphor Using an Electrostatic Self-Assembly Deposition Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 5, p. 1492-1498, 2006.
- [49] CHANDRAKAR, P. *et al.* Persistent luminescence of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} , Dy^{3+} and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} , Ce^{3+} phosphors prepared using the solid-state reaction method. **Luminescence**, v. 31, n. 1, p. 164-167, 2016.
- [50] JIANG, Ling; CHANG, Chengkang; MAO, Dali. Luminescent properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ phosphors activated by Eu^{2+} , Dy^{3+} and Nd^{3+} . **Journal of alloys and compounds**, v. 360, n. 1, p. 193-197, 2003.
- [51] JUNG, KyeongYoul; KIM, Joo Hyun; KANG, Yun Chan. Luminescence enhancement of Eu-doped calcium magnesium silicate blue phosphor for UV-LED application. **Journal of luminescence**, v. 129, n. 6, p. 615-619, 2009.
- [52] VAN DEN EECKHOUT, Koen; SMET, Philippe F.; POELMAN, Dirk. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: a review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2536-2566, 2010.
- [53] BRITO, Hermi F. *et al.* Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 4, p. 371-381, 2012.

- [54] SMET, Philippe F. et al. Persistent phosphors. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier, 2015. p. 1-108.
- [55] DUTCZAK, D. A. **Eu²⁺ activated persistent luminescent materials**. 2013. Tese de Doutorado. Utrecht University.
- [56] CHANDRAKAR, P. et al. Luminescent properties of Dy³⁺-doped CaMgSi₂O₆ phosphor. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 67, n. 5, p. 864-869, 2015.
- [57] SERRA, Osvaldo Antonio; DE LIMA, Juliana F.; DE SOUSA FILHO, Paulo Cesar. A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 242-266, 2014.
- [58] ENGELMANN, Klaus. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnóstico para a doença de Chagas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi:10.11606/D.85.2013.tde-29052013-103828. Acesso em: 2016-06-22.
- [59] SILVA, Queli P. S. **Influência da temperatura nas propriedades luminescentes de pós de SrF₂ dopados com Er⁺³ preparados via síntese de combustão**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2014. Disponível em: <http://www.cpgcm.univasf.edu.br/adm/docs/DISSERTACAO%20QUELI.PDF>. Acesso em: 2016-09-20
- [60] BARBOSA, Heliomar Pereira. **Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstatos dopadas com íons terras raras**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi:10.11606/D.46.2013.tde-22102013-110137. Acesso em: 2016-10-01.
- [61] BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- [62] SILVA, Ivan Guide Nunes da. **Nanomateriais luminescentes de terras raras utilizando complexos de benzenotricarboxilatos como precursores**. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química,

- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. doi:10.11606/T.46.2016.tde-05042016-104303. Acesso em: 2018-03-22.
- [63] BÜNZLI, Jean-Claude G. Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier, 2016. p. 141-176.
- [64] GIBELLI, Edison Bessa. **Preparação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes de complexos de β -Dicetonatos de íons Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} com ligantes macrocíclicos e filmes de UO_2^{2+}** . 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, University of São Paulo, São Paulo, 2010. doi:10.11606/D.85.2010.tde-01082011-102139. Acesso em: 2017-11-08
- [65] DE BETTENCOURT-DIAS, Ana (Ed.). **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**. John Wiley & Sons, 2014.
- [66] SATO, M. et al. Rare earth-doped phosphors for white light-emitting diodes. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier, 2016. p. 1-128.
- [67] DU, Peng et al. Synthesis and luminescence properties of color-tunable Dy^{3+} -activated $CaWO_4$ phosphors. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 8, p. 083112, 2015.
- [68] JAIDASS, N. et al. Luminescence properties of Dy^{3+} doped lithium zinc borosilicate glasses for photonic applications. **Heliyon**, v. 4, n. 3, p. e00555, 2018.
- [69] Spectra Lux Software v.2.0, Ponto Quântico Nanodispositivos / RENAMI, 2003, P.A. Santa-Cruz, F.S. Teles