



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

**Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com íons terras
raras para aplicação em LED'S**

RENAN PAES MOREIRA

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

Orientadora:

**Profa. Dra. Maria Cláudia França da
Cunha Felinto**

São Paulo

2021

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

Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com íons terras raras para aplicação em LED'S

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

RENAN PAES MOREIRA

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

Orientadora:

Profa. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo

2021

Fonte de Financiamento: Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN Processo n. 01342.000795/2019-66.

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

Como citar:

PAES MOREIRA, R. *Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com íons terras raras para aplicação em LED'S*. 2021. 126 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)

PAES MOREIRA, RENAN

Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com íons terras raras para aplicação em LED'S / RENAN PAES MOREIRA; orientadora Maria Cláudia França da Cunha Felinto. -- São Paulo, 2021.

134 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Luminescência. 2. Terras Raras. 3. Coprecipitação. 4. Európio. 5. Térbio. I. Cláudia França da Cunha Felinto, Maria, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Renan Paes Moreira

Título: Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com íons terras raras para aplicação em LED'S

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 18/08/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Maria Claudia França da Cunha Felinto

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Helliomar Pereira Barbosa

Instituição: Universidade Federal de Uberlândia

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Rosemeire por ter abdicado dos seus sonhos para que pudesse realizar os meus.

A minha avó Isaura Sales Paes (In memmorian) por todo apoio e afeto.

Ao meu irmão Renato por sempre acreditar em mim e estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu pai, José por todo apoio e incentivo.

Aos meus amigos Dr. Deny Anderson e Lucas Pitondo e suas famílias por terem estado comigo apoiando e incentivando na trajetória deste trabalho.

Meu amigo Ivan Rios e sua família pelos anos de amizade e apoio.

Minha grande amiga Danielle Cristine Gomes Franco pelo apoio, amizade, confiança e incentivo durante essa trajetória.

À professora Dra. Maria Claudia França da Cunha Felinto por toda as sabias palavras, amizade confiança, discussões e convivência por todo esse tempo para contribuição deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hermi Brito pela amizade e convivência por todo este tempo.

Ao Laboratório de Elementos do Bloco f (LEBf, IQ/USP) pela disponibilidade, da infraestrutura e dos equipamentos utilizados para as análises por espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de luminescência.

Ao Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações (CLA/IPEN-CNEN) e a professora Dra. Denise Maria Zezell pela disponibilidade e ensinamentos para a execução das medidas de SEM/EDS.

Ao Daniel Bellissimo Falleiros engenheiro de materiais no Laboratório de Metalografia localizado em Mercedes-Benz do Brasil Ltda

Ao Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia (CQMA/IPEN-CNEN) e ao Me. Luiz Gustavo Hiroki Komatsu pelos ensaios de TGA.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e a Universidade de São Paulo (USP) pela infraestrutura acadêmica oferecida.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pelo apoio financeiro ao projeto, processo N°.01342.000795/2019-66.

Aos amigos do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN-CNEN), Leonardo Henrique Comini Francisco, Caroline Kako Ostermann; do Centro do Reator Nuclear de Pesquisa (CRPq/IPEN-CNEN) Dra. Anastasia Burimova e do Laboratório de Elementos do Bloco f (IQ/USP) Dr. Leonnam Gotardo Merízio, Dr. Helliomar Pereira Barbosa e Me Ian Pompermayer Machado por toda contribuição, conversas e apoio.

Por fim e não menos importante todas as bandas de rock, hard rock, heavy metal que me embalaram durante a escrita dessa dissertação.

RESUMO

MOREIRA, Renan P. **Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com terras raras para aplicação em LED's.** 2020. xx p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Recentemente, a síntese de compostos inorgânicos luminescentes com morfologia controlada é um dos assuntos mais estudados para o desenvolvimento de novos nanofosforos dopados com íons terras raras com propriedades espectroscópicas atraentes, que são amplamente utilizados em campos como fotônica, iluminação, sensores, marcadores ópticos, etc. Assim, este trabalho apresenta o desenvolvimento e investigação das propriedades estruturais, espectroscópicas e eletrônicas de compostos BaWO_4 e BaMoO_4 dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} obtidos pelo método de coprecipitação, visando aplicações em dispositivos de Diodos Emissores de Luz (LEDs). Um estudo sistemático foi realizado para determinar a concentração ideal de dopagem a fim de obter luminescência de alta intensidade e rendimento quântico eficiente de emissão de luz. A análise estrutural por Difração de Raios-X de Pó mostrou uma estrutura característica estável do tipo scheelita para todos os compostos estudados. A morfologia e a distribuição elementar foram sondadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, em que a distribuição homogênea dos íons também foi identificada mesmo em altas concentrações de dopagem (até 10% molar). O comportamento da luminescência foi estudado por espectroscopia de refletância difusa e espectroscopia de luminescência padrão, exibindo emissão vermelha característica de íon Eu^{3+} e contribuições significativas de transferência de carga de ligante para metal (LMCT) na região do UV. O diagrama de cores CIE e a temperatura de cor correlacionada também foram investigados, onde foi possível observar desvios espectrais para o vermelho atribuídos a distorções estruturais ao redor do íon metálico com o aumento da concentração de Eu^{3+} .

Palavras-Chave: Luminescência; Terras Raras; Coprecipitação; Európio; Térbio.

ABSTRACT

MOREIRA, Renan P. **Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com terras raras para aplicação em led's.** 2020. xx p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Recently, the synthesis of luminescent inorganic compounds with controlled morphology is one of the most studied subjects for the development of new rare earth doped nanophosphors with attractive spectroscopic properties, which are widely used in fields such as photonics, lighting, sensors, optical markers, etc. Thus, this work presents the development and investigation of the structural, spectroscopic and electronic properties of BaWO_4 and BaMoO_4 compounds doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} obtained by the coprecipitation method, aiming at applications in Light Emitting Diodes (LEDs) devices. A systematic study was carried out to determine the ideal doping concentration in order to obtain high intensity luminescence and efficient quantum yield of light emission from lanthanides. The structural analysis by X-Ray Powder Diffraction showed a stable characteristic structure of the scheelite type for all the studied compounds. Morphology and elemental distribution were probed by Scanning Electron Microscopy coupled to X-ray dispersive energy spectroscopy, where the homogeneous distribution of ions was also identified even at high doping concentrations (up to 10 mol%). The luminescence behavior was studied by diffuse reflectance spectroscopy and standard luminescence spectroscopy, exhibiting characteristic red emission of Eu^{3+} ion and significant contributions of binder to metal charge transfer (LMCT) in the UV region. The CIE color diagram and the correlated color temperature were also investigated, where it was possible to observe spectral deviations towards the red attributed to structural distortions around the metallic ion with the increase in the concentration of Eu^{3+} .

Palavras-Chave: Luminescence; Rare Earth; Coprecipitation; Europium; Terbium.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+}	25
Tabela 2 Reagentes e Solventes	47
Tabela 3. Tamanho médio dos cristalito (nm) dos fósforos $BaWO_4:TR^{3+}$, ($TR^{3+}= Eu^{3+}$ e Tb^{3+}) obtidos pela formula de Scherrer para d_{112}	57
Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos (nm) dos fósforos $BaMoO_4:TR^{3+}$, ($TR^{3+}= Eu^{3+}$ e Tb^{3+}) obtidos pela formula de Scherrer para d_{112}	58
Tabela 5. Eventos de variação de massa (Δm) para as faixas de temperatura (ΔT) observadas através das curvas TG e DTG dos materiais sintetizados na matriz de $BaWO_4$	70
Tabela 6. Eventos de variação de massa (Δm) para as faixas de temperatura (ΔT) observadas através das curvas TG e DTG dos materiais sintetizados na matriz de $BaMoO_4$	71
Tabela 7. Energia do band gap obtidos para matriz de $BaWO_4$	77
Tabela 8. Energia do band gap obtidos para matriz de $BaMoO_4$	83
Tabela 9. Valores experimentais calculados para o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor 5D_0 (A_{rad}) e parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4}$) determinados através dos espectros de emissão (λ_{exc} : 394 nm, 300 K).....	98
Tabela 10. Coordenadas cartesianas de cor (x, y) e temperaturas de cor correlacionada (CCT).	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos 17 elementos metálicos constituintes das terras raras	24
Figura 2. Processo de emissão das transições: a) espectro de banda larga do metal de transição; b) espectro de emissão fina dos íons TR^{3+} ($4f^n$).....	27
Figura 3. Diagrama de Dieke para os níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons TR^{3+} na matriz de LaF_3	28
Figura 4. Esquema ilustrando os níveis de energia e mecanismos envolvidos para (a) excitação direta no íon ativador (A); (b) excitação da matriz hospedeira (M) através de estados de transferência de carga (LMCT) com transferência de energia $A+e \rightarrow A$ e (c) excitação através de íons sensibilizadores (S), com transferência de energia $S \rightarrow A$	31
Figura 5. Diagrama de estrutura de bandas.....	33
Figura 6. Ilustração de defeitos Frenkel (a) e Schottky (b) num cristal de $NaCl$	34
Figura 7. Representação de um elétron ocupando uma vacância de um ânion em que os níveis de energia do elétron se assemelham aos de uma partícula constituindo Centro F.....	35
Figura 8. Célula unitária $BaWO_4$ estrutura do tipo scheelite.....	37
Figura 9. Célula unitária do $BaMoO_4$ com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO_4^{2-}	39
Figura 10. Diagrama ilustrando a Lei de Bragg, onde d é a distância interplanar e θ é o ângulo de reflexão.....	41
Figura 11. Efeitos da interação de um feixe de elétrons com uma amostra.	44
Figura 12. Fluxograma da síntese dos cloretos de terras raras.	50
Figura 13. Fluxograma da obtenção do material $BaWO_4:TR^{3+}$ e $BaMoO_4:TR^{3+}$ (TR^{3+} : Eu e Tb) pelo método de coprecipitação.....	52
Figura 14. Difractogramas de raios X método do pó da matriz $BaWO_4:xEu^{3+}$ nas concentrações molares $x=0, 2, 4, 6, 8$ e 10%	55
Figura 15. Difractogramas de raios X método do pó da matriz $BaMoO_4:xEu^{3+}$ nas concentrações molares $x=0, 2, 4, 6, 8$ e 10%	56
Figura 16. Tamanho dos cristalitos (nm) dos fósforos $BaWO_4:TR^{3+}$, ($TR^{3+}= Eu^{3+}$ e Tb^{3+})	57
Figura 17. Tamanho dos cristalitos (nm) dos fósforos $BaMoO_4:TR^{3+}$, ($TR^{3+}= Eu^{3+}$ e Tb^{3+})	59

Figura 18. Micrografia das matrizes sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra BaWO ₄ 1000x, (b) amostra BaWO ₄ 3000x (c) amostra BaMoO ₄ 1000x, (d) amostra BaMoO ₄ 3000x.....	60
Figura 19. Micrografia das amostras de BaMoO ₄ :xEu ³⁺ e BaWO ₄ :xEu ³⁺ , (x = 2%) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra BaWO ₄ :xEu ³⁺ 1000x, (b) amostra BaWO ₄ :xEu ³⁺ 3000x, (c) amostra BaMoO ₄ :xEu ³⁺ 1000x, (d) amostra BaMoO ₄ :xEu ³⁺ 3000x.	61
Figura 20. Micrografia das amostras de BaMoO ₄ :xEu ³⁺ e BaWO ₄ :xEu ³⁺ , (x = 10%) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra BaWO ₄ :xEu ³⁺ 1000x, (b) amostra BaWO ₄ :xEu ³⁺ 3000x, (c) amostra BaMoO ₄ :xEu ³⁺ 1000x, (d) amostra BaMoO ₄ :xEu ³⁺ 3000x.	62
Figura 21. Micrografia das amostras de BaMoO ₄ :xTb ³⁺ e BaWO ₄ :xTb ³⁺ , (x = 2%) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra BaWO ₄ :xTb ³⁺ 1000x, (b) amostra BaWO ₄ :xTb ³⁺ 3000x, (c) amostra BaMoO ₄ :xEu ³⁺ 1000x, (d) amostra BaMoO ₄ :xEu ³⁺ 3000x.....	63
Figura 22. Micrografia das amostras de BaMoO ₄ :xTb ³⁺ e BaWO ₄ :xTb ³⁺ , (x = 10%) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra BaMoO ₄ :xTb ³⁺ 1000x, (b) amostra BaMoO ₄ :xTb ³⁺ 3000x, (a) amostra BaWO ₄ :xTb ³⁺ 1000x, (b) amostra BaWO ₄ :xTb ³⁺ 3000x.	64
Figura 23. Mapas de EDS adquiridas sob 15 keV para o material BaWO ₄ :10%Eu ³⁺ , indicando a distribuição elementar de Ba, W, O, Eu.	66
Figura 24. Mapas de EDS adquiridas sob 15 keV para o material BaMoO ₄ :10%Eu ³⁺ , indicando a distribuição elementar de Ba, Mo, O, Eu.	67
Figura 25. Curvas TG/DTG de BaWO ₄ obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	68
Figura 26. Curvas TG/DTG de BaWO ₄ :2%Eu obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	Erro! Indicador não definido.
Figura 27. Curvas TG/DTG de BaWO ₄ :2%Tb obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	Erro! Indicador não definido.
Figura 28. Curvas TG/DTG de BaMoO ₄ obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	68
Figura 29. Curvas TG/DTG de BaMoO ₄ :2%Eu obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	Erro! Indicador não definido.

Figura 30. Curvas TG/DTG BaMoO ₄ :2%Tb obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹Erro! Indicador não definido.	
Figura 31. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1400-220 nm matriz BaWO ₄ :Eu ³⁺ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.	73
Figura 32. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1400-220 nm matriz BaWO ₄ :Tb ³⁺ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.	74
Figura 33. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para matriz BaWO ₄ .	75
Figura 34. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO ₄ :2%Eu.	75
Figura 35. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO ₄ :10%Eu.	76
Figura 36. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO ₄ :2%Tb..	76
Figura 37. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO ₄ :10%Tb.	77
Figura 38. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1300-220 nm matriz BaMoO ₄ :Eu ³⁺ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.....	79
Figura 39. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1300-220 nm matriz BaMoO ₄ :Tb ³⁺ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.	80
Figura 40. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para matriz BaMoO ₄	81
Figura 41. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO ₄ :2%Eu.	81
Figura 42. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO ₄ :10%Eu.	82
Figura 43. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO ₄ :2%Tb.	82
Figura 44. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO ₄ :10%Tb.	83
Figura 45. Espectros de excitação dos materiais BaWO ₄ :xEu ³⁺ (x: 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.....	87
Figura 46. Espectros de excitação dos materiais BaMoO ₄ :xEu ³⁺ (x: 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.....	88
Figura 47. Espectros de emissão dos materiais BaWO ₄ :xEu ³⁺ (x: 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.....	92
Figura 48. Espectros de emissão dos materiais BaMoO ₄ :xEu ³⁺ (x: 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.....	93
Figura 49. Curvas de decaimento da emissão da matriz de BaWO ₄ :xEu ³⁺ , registradas a 300 K com excitação em 394 nm e emissão 612 nm.....	95

Figura 50. Curvas de decaimento da emissão da matriz de BaMoO ₄ , registradas a 300 K com excitação em 394 nm e emissão 612 nm.	96
Figura 51. Curvas de cor padrão CIE para x(λ), y(λ) e z(λ).	100
Figura 52. Diagrama de cromaticidade para a matriz de BaWO ₄ :xEu ³⁺ , (A) x= 2%, (B) x= 4% (C) x= 6%, (D) x= 8% e (E) x= 10%.	104
Figura 53. Diagrama de cromaticidade para a matriz de BaMoO ₄ :xEu ³⁺ , (A) x= 2%, (B) x= 4% (C) x= 6%, (D) x= 8% e (E) x= 10%.	105
Figura 54. Difrátogramas de raios X método do pó da matriz BaMoO ₄ :Tb ³⁺ dopada com Tértio nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.	124
Figura 55. Difrátogramas de raios X método do pó da matriz BaWO ₄ :Tb ³⁺ dopada com Tértio nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.	125
Figura 56. Imagens de MEV para (a) BaWO ₄ :Eu 2%, (b) BaWO ₄ :Eu 4%, (c) BaWO ₄ :Eu 8%, and (d) BaWO ₄ :Eu 10% mol.	126
Figura 57. Imagens de MEV para (a) BaMoO ₄ :Eu 2%, (b) BaMoO ₄ :Eu 4%, (c) BaMoO ₄ :Eu 8%, and (d) BaMoO ₄ :Eu 10% mol.	127
Figura 58. Mapas de EDS para o material BaWO ₄ :2%Eu ³⁺ , indicando a distribuição elementar de Ba, W, O, Eu.	128
Figura 59. Mapas de EDS para o material BaMoO ₄ :2%Eu ³⁺ , indicando a distribuição elementar de Ba, Mo, O, Eu.	129
Figura 60. Espectros de emissão de EDS para BaWO ₄ :2%Tb e BaMoO ₄ :2%Tb mol adquirido sob 15 kV.	130
Figura 61. Espectros de emissão de EDS para BaWO ₄ :10%Tb e BaMoO ₄ :10%Tb mol adquirido sob 15 kV.	130
Figura 62. Espectros de emissão de EDS para BaWO ₄ :10%Eu e BaMoO ₄ :10%Eu mol adquirido sob 15 kV.	131
Figura 63. Curvas TG/DTG de BaWO ₄ :10%Eu obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	131
Figura 64. Curvas TG/DTG de BaWO ₄ :10%Tb obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	132
Figura 65. Curvas TG/DTG de BaMoO ₄ :10%Eu obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	132
Figura 66. Curvas TG/DTG BaMoO ₄ :10%Tb obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

nm: Nanômetros

TR³⁺: Íons Terras raras trivalentes

LED: Diodo emissor de luz - *light-emitting diode*

DRX: Difração de Raios X

FWHM: Largura à meia altura - full width at half maximum

ICDD: International Centre for Diffraction Data

UV-Vis: Ultravioleta visível

SE: Elétrons Secundários

BSE: Elétrons retroespalhados

CCT: Correlated Color Temperature

CIE: Comissão internacional de l'eclairage

CLA: Centro De Laser e Aplicações

CQMA: Centro de Química e Meio Ambiente

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

DE: dipolo elétrico

DM: dipolo magnético

DRS: Espectroscopia de Reflectância Difusa

DRX: Difração de Raios X

TG: Análise Termogravimétrica

TGA: Análise Termogravimétrica

DTG: Derivada Termogravimetria

EDS: Energia Dispersiva de Raios X

EDTA: Ethylenediamine Tetraacetic Acid

E_g: *Energy*

E_{gap}: Band gap Óptico

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

IR: Infravermelho

LMCT: Ligand-to-Metal Charge Transfer

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

O_i: Óxido Intersticiais

OLED: Organic Light Emitting Diode

UV-Vis: Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1. INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2	20
2. OBJETIVO	21
2.1 Objetivos Específicos	21
CAPÍTULO 3	22
3. REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 Terras Raras	23
3.2 Light Emitting Diodes - LEDs	29
3.3 MATERIAIS LUMINESCENTES	30
3.4 Defeitos em estruturas cristalinas	34
3.5 Os Tungstatos	36
3.6 Os Molibdatos	38
3.7 Caracterização	40
CAPÍTULO 4	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais	47
4.2 Metodologia	47
4.3 Síntese de Nanopartículas	47
4.4 Método de Coprecipitação	48
4.5 Síntese dos Cloretos de Terras Raras ($\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	50
4.6 Síntese das Matrizes $\text{BaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4\text{:TR}^{3+}$	51
CAPÍTULO 5	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Difractometria De Raios X – Método Do Pó	54
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia dispersiva de raios X	60
5.3 Análise Térmica	67
5.4 Medidas de Refletância na Região do UV-Vis	72
5.5 Propriedades da Luminescência	84
5.6 Coordenadas de cor (diagrama de cromaticidade)	99
CAPÍTULO 6	106
6. CONCLUSÃO	107
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	111
APÊNDICE	124

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de pesquisas em novas rotas de síntese de nanopartículas crescem e vêm crescendo a cada ano, isso é guiado pelo aumento do uso de nanomateriais em várias áreas, tais como, optica, eletrônica, médica, aeroespacial, automobilística, química, farmacêutica, alimentícia, entre outras.

A aplicabilidade, produção e manipulação de materiais com tamanho de até 100 nm que apresentam características químicas, físicas ou mecânicas diferentes do material do qual foram originadas. As nanopartículas apresentam características úteis, principalmente para a ciência, assim sendo desenvolvidas e aplicadas para as mais diversas áreas, devido a relação entre área e volume que apresentam.

A preparação de materiais por novas rotas de síntese resulta em novas características físico-químicas, que podem interagir e modificar as propriedades destes materiais. Desta forma podendo auxiliar na eficiência de medicamentos como também reduzir o consumo de energia elétrica por exemplo (TRANQUILIN, 2009).

Materiais luminescentes, conhecidos como “fósforos”, são sólidos que convertem certo tipo de energia em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Esses materiais geralmente consistem de uma rede hospedeira inerte e um ativador opticamente excitado, tipicamente metais de transição (3d) ou lantanídeos (4f). No século XXI, os materiais luminescentes contendo íons terras raras têm ocupado posição de destaque nas pesquisas direcionadas a geração de materiais fotônicos eficientes. Visto que nanomateriais por possuírem uma larga aplicação em lâmpadas, telas planas, diodos emissores de luz (LED's) e diodo orgânico que emite luz (OLED's). Geralmente, os fósforos contendo íons terras raras (TR) melhoraram drasticamente a performance fotônica dos dispositivos em que são aplicados (BLASSE, 1994; JUSTEL, 1998; CHO, 2016).

Por suas diversas aplicações os íons dos elementos terras raras podem ser utilizadas na produção de catalisadores para craqueamento do petróleo, materiais magnéticos, lâmpadas fluorescentes, painéis de display de plasma, dispositivos luminescentes de alto desempenho, iluminação, lasers, materiais com luminescência persistente, diodos emissores de luz (LEDs e OLEDs). No entanto como o coeficiente de absorção molar das transições intraconfiguracionais é muito

baixo, a luminescência dos lantanídeos sob excitação direta de íons não é eficiente. Assim, o uso de matrizes hospedeiras inorgânicas com forte absorção na faixa ultravioleta é uma abordagem comum para aumentar a luminescência em compostos dopados com Ln^{3+} via excitação sob bandas de absorção de transferência de carga de ligante para metal (LMCT), promovendo a transferência de energia (ET) processos para Ln^{3+} estados excitados (TEOTÔNIO, 2004; BARBOSA, 2013; SEENAMOL, 2019).

Nanomateriais baseados em matrizes de tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ e molibdatos $[\text{MoO}_4]^{2-}$ têm demonstrado propriedades luminescentes muito interessantes no que diz respeito à aplicação em materiais de iluminação, por apresentar propriedades ópticas ativas como, por exemplo, características fotoluminescentes, fotocatalíticas e eletroluminescentes. São atualmente estudadas e apresentam um grande potencial para outros tipos de aplicações. Dessa forma, entender as características do pó produzido em escala laboratorial torna-se primordial para o entendimento de onde cada material poderá ser utilizado, a fim de se obter produtos com propriedades finais de elevada qualidade (SOUSA, 2015; MARTINS, 2017; SEENAMOL, 2019).

Materiais inorgânicos integrados por íons TR geralmente apresentam bandas de absorção intensas na região do ultravioleta oriundas de transições intraconfiguracionais: $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}$ e estados de transferência de carga ligante metal (LMCT). Desta maneira as matrizes de tungstatos e molibdatos se mostra promissoras. Vale destacar que matrizes de vanadato dopadas com o íon európio trivalente ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) foram empregadas em monitores de televisor colorido, por várias décadas, em razão da sua eficiente emissão vermelha. Posteriormente, a matriz de vanadato foi substituída pela de oxissulfeto $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ devido às suas características espectroscópicas intrínsecas (SERRA, 2011; BARBOSA, 2018).

Para os compostos $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, os valores dos raios iônicos presentes na estrutura do tipo scheelita [$\text{Ba}^{2+} = 1,42 \text{ \AA}$ (CN: 8) e $\text{Mo}^{6+} = 0,41 \text{ \AA}$ (CN: 4) ou $\text{W}^{6+} = 0,42 \text{ \AA}$ (CN: 4)] indicam que a substituição de dopante [$\text{Eu}^{3+} = 1,07 \text{ \AA}$ (CN: 8)] ocorre em locais Ba^{2+} pseudo-cúbicos. Para esses materiais, destaca-se que a concentração de dopante não segue a Lei de Vegard (em torno de 15% para os materiais estudados), pois a relação dos valores dos raios iônicos é próxima a 35%, implicando que várias distorções podem ocorrer com o aumento

do teor de Eu^{3+} incluindo segregação de fase em uma concentração significativamente inferior (SYLVAIN, 2019; MAGOMEDOV, 2020).

Com a necessidade de novos materiais para iluminação especialmente para aplicação da indústria tecnológica, fontes de iluminação baseadas em LED's, foram testadas, uma vez que oferecem diversas vantagens em relação às fontes de luz convencionais, como a possibilidade de adaptar o espectro de luz e de regular a intensidade da luz, dependendo das necessidades específicas. Recentemente, a Assembleia Geral das Nações Unidas declarou o ano de 2015 como o "Ano Internacional da Luz e das Tecnologias Baseadas na Luz", visto que em 2014 concedido o Prêmio Nobel de Física pela invenção dos diodos emissores de luz azul (CHO, 2016, PARADISO, 2021).

Dessa maneira, a busca por materiais emissores de luz, que apresentem alta eficiência luminosa decidiu-se preparar matriz de BaWO_4 e BaMoO_4 dopados com íons terras raras pelo método de coprecipitação, que possibilita ter um maior controle em relação as propriedades físico-químicas das partículas que dependem de sua estrutura, fase cristalina, pureza tamanho e nucleação de partícula, controle de dopagens, pH e morfologia.

Espera-se com este trabalho contribuir na área de síntese de materiais, além de agregar conhecimento sobre as propriedades morfológicas, espectroscópicas e estruturais.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo obter e avaliar a eficiência das matrizes de tungstatos e molibdatos de bário, dopados com íons terras raras para utilizações em materiais fotônicos.

2.1 Objetivos Específicos

- - Sintetizar por via úmida, pelo método de coprecipitação as matrizes de tungstatos de bário (BaWO_4) e molibdatos de bário (BaMoO_4) dopadas com terras raras (TR= Eu^{3+} e Tb^{3+}).
- - Caracterizar as matrizes obtidas por meio das técnicas: difratometria de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Investigar as propriedades espectroscópicas e luminescentes dos materiais, por meio da combinação das técnicas de espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo, UV e Visível; a fim de determinar experimentalmente a energia de Band Gap e explorar processos de transferência de energia nos materiais preparados

Capítulo 3

REVISÃO DA LITERATURA

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Terras Raras

As TR, são elementos que foram descobertos por volta de 1751, pelo mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius a partir da descoberta do mineral gadolinita, um silicato de cério e ítrio, na localidade de Ytterby, na Suécia. “Apesar disso, o número exato dos lantanídeos foi revelado somente em 1913 pelo físico inglês Henry Moseley através do uso da espectrografia de raios X” e o nome terras raras foi dado graças a seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras (BLASSE, 1994; ISOLANI, 2005).

O termo terras raras ou elemento de terras raras compreendem a um conjunto de 17 elementos metálicos pertencentes ao grupo III-B da série dos lantanídeos da tabela periódica. Apresentam ampla distribuição na crosta terrestre, entretanto a baixas concentrações e com massa atômica variante entre 57 e 71 (IUPAC, 2015).

As TRs podem ser divididas em dois grupos os leves e os pesados, de acordo com as propriedades físico-químicas e função do raio iônico. “São considerados leves os elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu) e pesados: Ítrio (Y), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) respectivamente” (IUPAC, 2005). Estes elementos podem ser visualizados na Figura1.

Figura 1. Representação esquemática dos 17 elementos metálicos constituintes das terras raras

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hidrogênio 1,008	2 He Hélio 4,0026	3 Li Lítio 6,94	4 Be Berílio 9,0122	5 B Boro 10,81	6 C Carbono 12,011	7 N Azoto 14,007	8 O Oxigênio 15,999	9 F Fluor 18,998	10 Ne Neon 20,180	11 Na Sódio 22,990	12 Mg Magnésio 24,305	13 Al Alumínio 26,982	14 Si Silício 28,085	15 P Fósforo 30,974	16 S Enxofre 32,06	17 Cl Cloro 35,45	18 Ar Argon 39,948
19 K Potássio 39,098	20 Ca Cálcio 40,078	21 Sc Escândio 44,956	22 Ti Titânio 47,867	23 V Vanádio 50,942	24 Cr Cromo 51,996	25 Mn Manganês 54,938	26 Fe Ferro 55,845	27 Co Cobalto 58,933	28 Ni Níquel 58,693	29 Cu Cobre 63,546	30 Zn Zinco 65,38	31 Ga Gálio 69,723	32 Ge Germânio 72,630	33 As Arsênio 74,922	34 Se Selênio 78,971	35 Br Bromo 79,904	36 Kr Cripton 83,798
37 Rb Rubídio 85,468	38 Sr Estrôncio 87,62	39 Y Ítrio 88,906	40 Zr Zircônio 91,224	41 Nb Níbio 92,906	42 Mo Molibdênio 95,95	43 Tc Técncio (98)	44 Ru Rutênio 101,07	45 Rh Ródio 102,91	46 Pd Paládio 106,42	47 Ag Prata 107,87	48 Cd Cádmio 112,41	49 In Índio 114,82	50 Sn Estanho 118,71	51 Sb Antimônio 121,76	52 Te Telúrio 127,60	53 I Iodo 126,90	54 Xe Xenônio 131,29
55 Cs Césio 132,91	56 Ba Bário 137,33	57-71 Lanthanides	72 Hf Háfio 178,49	73 Ta Tântalo 180,95	74 W Tungstênio 183,84	75 Re Rênio 186,21	76 Os Osmio 190,23	77 Ir Írídio 192,22	78 Pt Platina 195,08	79 Au Ouro 196,97	80 Hg Mercúrio 200,59	81 Tl Tálio 204,38	82 Pb Chumbo 207,2	83 Bi Bismuto 208,98	84 Po Polônio (209)	85 At Astató (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Frâncio (223)	88 Ra Rádio (226)	89-103 Actinides	104 Rf Rúterfórdio (261)	105 Db Dubnio (268)	106 Sg Seabórgio (269)	107 Bh Bohrío (270)	108 Hs Hássio (277)	109 Mt Meitnério (278)	110 Ds Darmstádio (281)	111 Rg Roentgênio (282)	112 Cn Copernício (285)	113 Nh Nihonímio (286)	114 Fl Fleróvio (289)	115 Mc Moscóvio (290)	116 Lv Livermório (293)	117 Ts Tenesso (294)	118 Og Oganessônio (294)
Para os elementos sem isótopos estáveis, o número de massa do isótopo com a meia-vida mais longa está entre parênteses.																	
57 La Lantânio 138,91	58 Ce Cério 140,12	59 Pr Praseodímio 140,91	60 Nd Neodímio 144,24	61 Pm Promécio (145)	62 Sm Samário 150,36	63 Eu Európio 151,96	64 Gd Gadolínio 157,25	65 Tb Térbio 158,93	66 Dy Disprósio 162,50	67 Ho Hólmio 164,93	68 Er Erbó 167,26	69 Tm Tulio 168,93	70 Yb Íterbio 173,05	71 Lu Lutécio 174,97			
89 Ac Actínio (227)	90 Th Tório 232,04	91 Pa Protactínio 231,04	92 U Urânio 238,03	93 Np Neptúlio (237)	94 Pu Plutônio (244)	95 Am Amério (243)	96 Cm Cúrio (247)	97 Bk Bérguílio (247)	98 Cf Califórnio (251)	99 Es Einstênio (252)	100 Fm Férmio (257)	101 Md Mendelévio (258)	102 No Nobelio (259)	103 Lr Laurêncio (260)			

Fonte: PTABLE

Materiais fotoluminescentes, mais conhecidos como fósforos, são sólidos inorgânicos capazes de emitir radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho após absorção de alta energia, por exemplo: raios γ , X, UV, entre outros. Estes materiais consistem na integração de uma matriz hospedeira estável e um ativador opticamente excitado, comumente trata-se de metais de transição do bloco-d ou lantanídeos, do bloco-f (QUIRINO, 2008).

Uma das grandes vantagens da aplicação tecnológica de íons terras raras é devida à blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons $4f^N$ exercida pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Os espectros dos compostos contendo íons terras raras no estado sólido, ou em solução, conservam o seu caráter atômico, portanto, estes íons podem agir como sondas espectroscópicas por apresentarem bandas de emissão e absorção extremamente finas, diferindo dos compostos contendo metais de transição que apresentam bandas mais largas quando comparadas às bandas de emissão dos íons TR^{3+} (WYBOURNE, 1965; DIEKE, 1968; BRITO, 2009).

Contudo novas opções tecnológicas envolvendo partículas mais finas principalmente para a aplicação industrial, os nanocristais despertaram o interesse na pesquisa de novas técnicas sintéticas para melhorar o desempenho dos fósforos

e com isso abrir um campo promissor em direção ao desenvolvimento de uma nova geração de materiais luminescentes (HAN, 2001).

3.1.1 Propriedades dos Terras-Raras (TR)

Os elementos terras-raras apresentam um fenômeno denominado “contração lantanídica” a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. A causa da contração é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Quando se percorre a série dos elementos lantanóides, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam em uma unidade. A contração também determina outros fatores tais como: variação no número de coordenação, aumento na tendência de formar complexos estáveis. Essas ligeiras variações nas propriedades químicas ajudam na separação dos elementos por troca iônica (COTTON, 2006).

Tabela 1. Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+} .

Elemento TR	Configuração fundamental	Configuração do íon TR^{3+}	Raio iônico (Å)
La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$	1,160
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$	1,143
Pr	$4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	1,126
Nd	$4f^4 6s^2 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	1,109
Pm	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	1,093
Sm	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	1,079
Eu	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	1,066
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	1,053
Tb	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$	1,040
Dy	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	1,027
Ho	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	1,015
Er	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	1,004
Tm	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	0,994
Yb	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	0,985
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	0,977

Fonte: IUPAC

A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos escândio (Sc), ítrio (Y), lantânio (La), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela

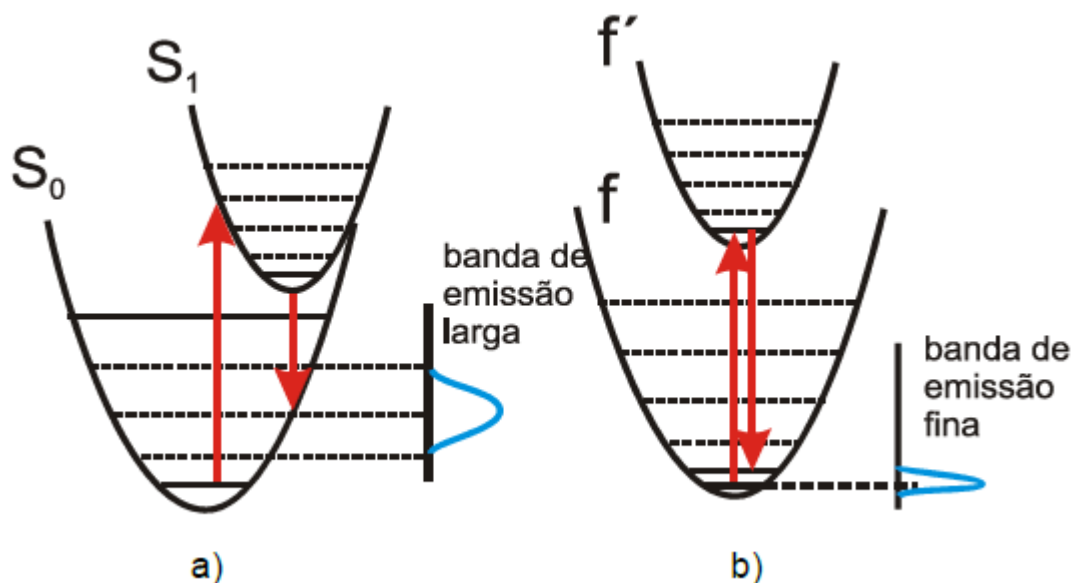
estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas, mesmo sendo de vital importância por determinar as propriedades físico-químicas dos lantanídeos (QUIRINO, 2007; BÜNZLI, 2016).

Entre os lantanídeos (La a Lu), todos podem apresentar o estado de oxidação trivalente. Alguns, no entanto, também manifesta-se em estados divalente e tetravalente como Eu e Tb por exemplo. As camadas externas totalmente preenchidas tornam seus íons quimicamente muito semelhantes. As variações surgem nas propriedades ópticas, como também nas propriedades físicas como por exemplo, a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f (QUIRINO 2007; BINNEMANS, 2015).

Os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes (TR^{3+}) sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que os íons TR^{3+} não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos, fazendo com que seus níveis de energia possuem comportamento praticamente atômico (HASEGAWA, 2004; BINNEMANS, 2015).

Em um diagrama de configuração de coordenadas, Figura 2, os níveis de energia aparecem como parábolas paralelas, pois os elétrons $4f^N$ são bem protegidos dos seus arredores, esta característica confere aos íons TR^{3+} particularidades atômicas, com uma estrutura eletrônica muito bem definida e as transições de emissões produz, portanto, linhas finas nos espectros (FORSBERG, 1973; MALTA, 2003).

Figura 2. Processo de emissão das transições: a) espectro de banda larga do metal de transição; b) espectro de emissão fina dos íons TR^{3+} ($4f^n$).



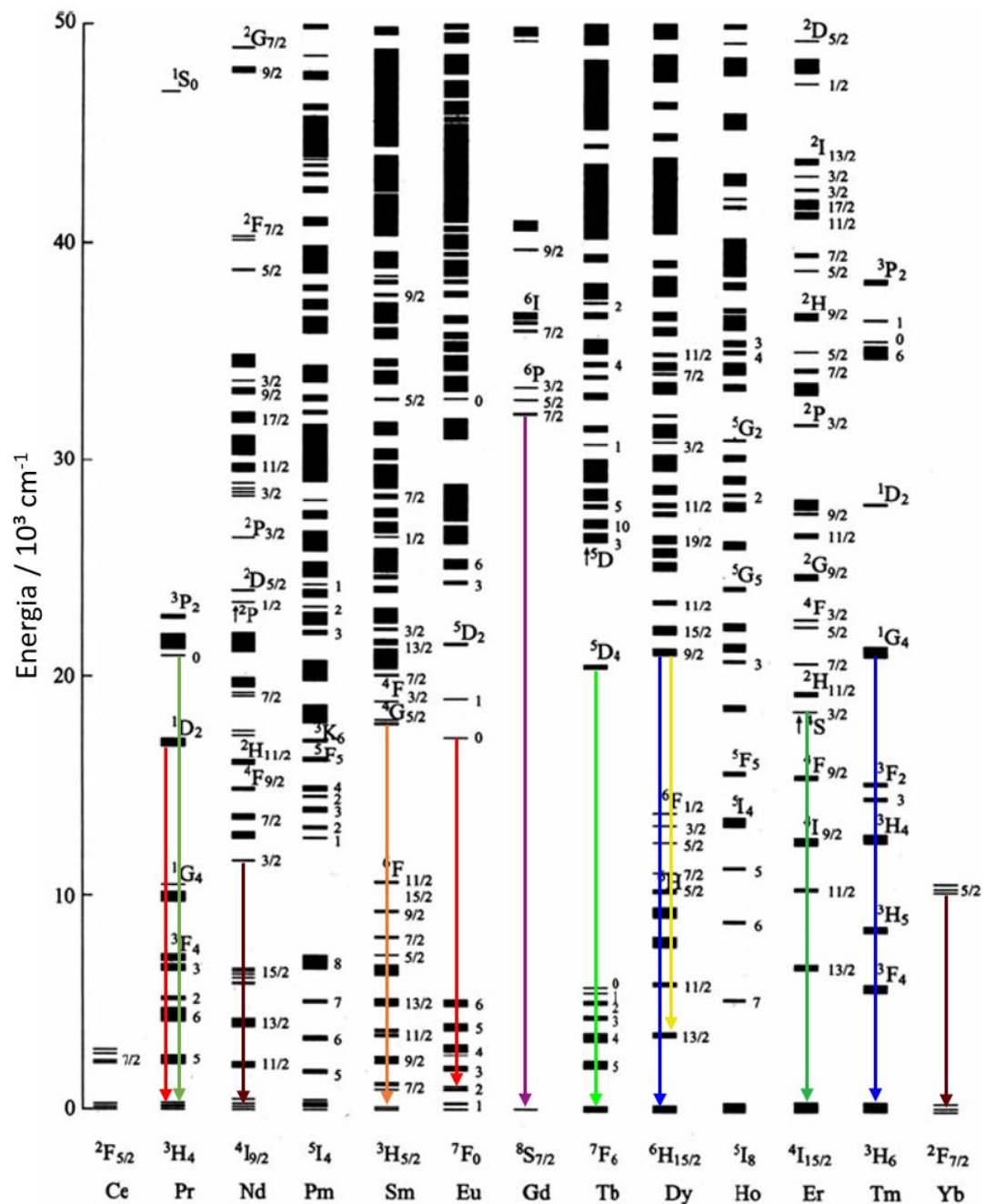
Fonte: Adaptado Hasegawa 2004

Os íons TR^{3+} possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível. A emissão de radiação de luz dos íons TR^{3+} tem origem principalmente da transição de dipolo elétrico (DE). Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados $4f$, consideram-se as transições dos TR^{3+} como sendo oriunda de uma mistura de estados da configuração $4f^n$ e $5d^1$. De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico, as transições eletrônicas $4f - 4f$ são proibidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), por isso possuem baixos coeficientes de absorvidade molar ($< 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), elas envolvem um rearranjo dos elétrons. No entanto, os íons TR^{3+} podem apresentar transições com caráter de dipolo magnético (DM) e/ou elétrico (DE) (OFELT, 1962; FORSBERG, 1973; BUNZLI, 2005; BUNZLI, 2007; BRITO, 2009).

Nas transições intraconfiguracionais $4f - 4f$, o estado inicial e final apresenta mesma paridade com relação a um centro de inversão. Como o estado inicial e final apresenta mesma paridade, a transição é proibida pela regra de Laporte; no caso de DM, o operador é par e a transição é permitida, entretanto, observa-se que as transições de DM são, normalmente, menos intensas do que as de DE. Interações com o campo ligante e estados vibracionais levam à mistura de estados eletrônicos de diferentes paridades nas funções de onda $4f$. Desta forma, as transições entre os diferentes níveis de energia nos íons TR^{3+} não obedecem rigorosamente às

regras de seleção estabelecidas para transições dipolo magnético e dipolo elétrico. Como resultante desta configuração, íons TR^{3+} apresentam bandas de emissão finas quando comparado ao comportamento óptico característico dos metais de transição. Estas características conferem aos íons TR^{3+} características atômicas, com uma estrutura eletrônica muito bem definida (Figura 3) (MALTA, 2003; BRITO, 2009; GAIOLLO, 2020).

Figura 3. Diagrama de Dieke para os níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons TR^{3+} na matriz de LaF_3 .



Fonte: Adaptado de (BÜNZLI e PECHARSKY, 2016)

3.2 Light Emitting Diodes - LEDs

Diodos emissores de luz - Light Emitting Diodes (LED) são fontes semicondutoras de luz. Introduzido como um componente eletrônico prático em 1962, os primeiros LED's emitiam luz vermelha de baixa intensidade, mas versões modernas estão disponíveis nos comprimentos de onda visíveis, ultravioleta e infravermelho. Quando é polarizado (ligado), os elétrons são excitados ocorrendo transições eletrônicas e seu decaimento libera energia na forma de fótons. Com isto, esse efeito é chamado de fotoluminescência e a cor da luz (correspondente à energia do fóton) é determinada pela diferença de energia do nível emissor e do estado fundamental (MORENO, 2008).

Os materiais luminescentes dopados com íons lantanídeos vêm sendo investigados extensamente devido à demanda crescente de fontes de luz de maior eficiência energética. O desenvolvimento desses materiais tem sido voltado para a criação de dispositivos optoeletrônicos, deste modo, existe uma busca contínua e à evolução de materiais e equipamentos apropriados para supri essa demanda (MUELLER-MACH, 2007; YAMAMOTO, 2010).

Nas variedades de lâmpadas LED e Fluorescentes que existem, a liberação de energia térmica entre três tipos de lâmpadas sendo elas, incandescentes, fluorescentes e LEDs equivalentes em fluxo luminoso, possibilitam comparações quanto sua eficiência luminosa, vida útil e carga térmica dissipada. Na lâmpada incandescente sua eficiência energética é de 8%, ou seja, apenas 8% da energia elétrica utilizada são transformadas em luz e os outros 92% são transformados em calor. Por outro lado, as lâmpadas fluorescentes convencionais dependem da descarga de gases ali contidos, no entanto uma lâmpada fluorescente compacta, com capacidade de iluminação equivalente à anterior possui eficiência energética na ordem de 32% (YAMAMOTO, 2010; DALLABRIDA, 2015).

Atualmente, materiais luminescentes aplicados em lâmpadas fluorescentes dispõem da conversão dos fótons UV em luz visível, excitados pelo vapor de Hg, entretanto, a conversão é considerada em termos de energia, baixa. Em contra partida, LEDs com materiais dopados com íons TR^{3+} podem emitir diversas cores sob excitação UV, além de poder serem aplicados em diversas áreas em uma grande escala que acabam acarretando em uma utilização mais eficiente e racional da energia elétrica (GODLEWSKI, 2009; DALLABRIDA, 2015).

Em vista disso os esforços na pesquisa de terras raras proporcionarão maior desempenho de luminescência eficiente, produção mais barata, que são necessários nas aplicações de LEDs.

3.3 MATERIAIS LUMINESCENTES

3.3.1 Luminescência

O processo de luminescência de um material é explicado como sendo a emissão de fótons em excesso após ter sofrido absorção de fóton, partículas carregadas, reações químicas, bioquímicas ou reações físicas, este processo é fortemente dependente da natureza do material emissor (BRITO et al, 2011).

Normalmente sólidos inorgânicos, possuem fotoluminescência quando excitados, estes materiais são formados por uma matriz hospedeira (que define a rede cristalina) incorporadas com razões estequiométricas de íons chamados ativadores (íons incorporados na rede que se comportam como centros luminescentes), são capazes de apresentar luminescência após serem excitados por luz UV, visível e infravermelho, e íons sensibilizadores, que têm a função de absorver a energia excitante e transferi-la para o ativador, que ocorre pela rede cristalina ou por impurezas presentes intencionalmente adicionadas para que o processo de luminescência ocorra (LAKOWICZ, 2006, ROSA, 2011).

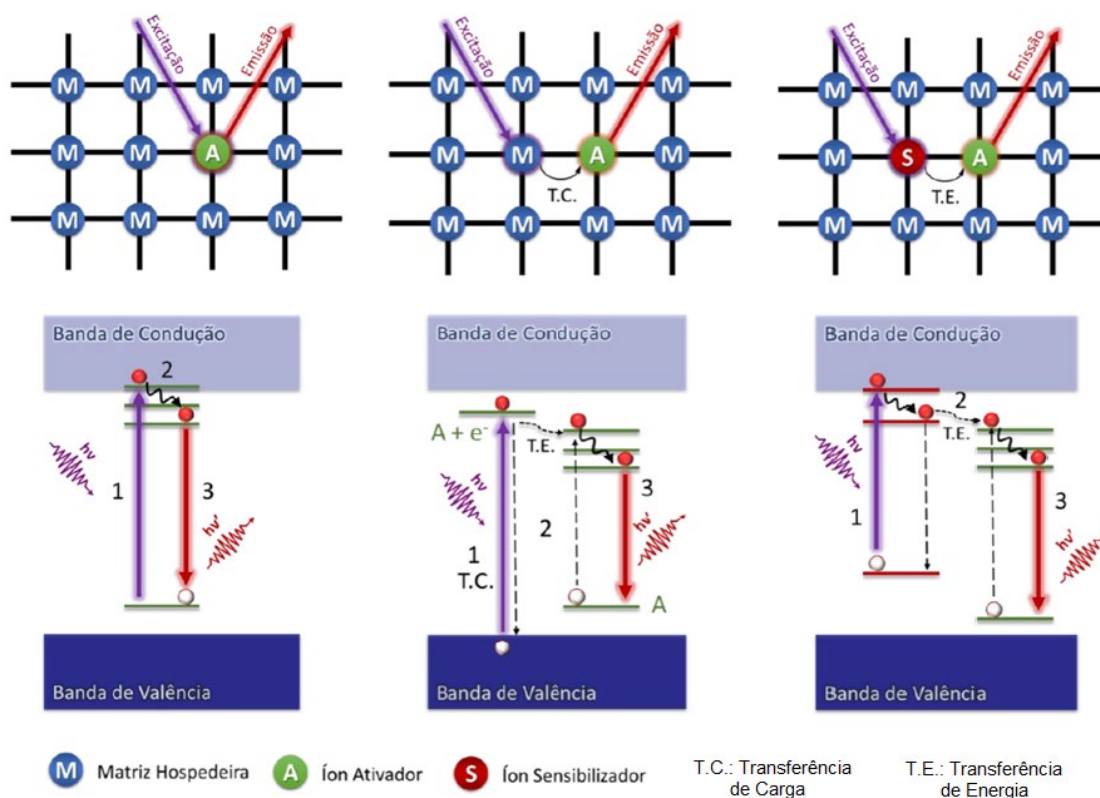
A rede hospedeira é caracterizada pelo largo gap de energia na região de interesse para o processo fotônico. Para considerarmos a matriz hospedeira opticamente inerte, esta deve apresentar uma boa transparência na região de emissão, sem causar alterações nas faixas desejadas. No momento em que dopados com íons terras-raras e metais de transição opticamente ativos, estes mostram propriedades fotônicas ativas. A luz emitida, após excitação do material, vai ser diferente seguindo com a estrutura de níveis de energia de cada dopante (DELUCA, 1980; MAKIYAMA, 2016; SOUSA, 2019).

A Figura 4 mostra diferentes processos de luminescência de um íon ativador incorporado na matriz de um cristal, responsável pela emissão. A excitação direta no íon não é eficiente pois os íons ativadores possuem baixas absortividades molares. Para uma dada energia de excitação disponível alguns ativadores apresentam uma fraca absorção, a fim de melhorar o processo óptico de absorção

emprega-se outro tipo de íon, denominado sensibilizador. (DELUCA, 1980; MAKIYAMA, 2016; MERÍZIO, 2019).

Portanto são incorporados íons sensibilizadores e/ou são utilizadas matrizes capazes de absorver energia de excitação para transferir de forma eficiente para o ativador.

Figura 4. Esquema ilustrando os níveis de energia e mecanismos envolvidos para (a) excitação direta no íon ativador (A); (b) excitação da matriz hospedeira (M) através de estados de transferência de carga (LMCT) com transferência de energia $A+e^- \rightarrow A$ e (c) excitação através de íons sensibilizadores (S), com transferência de energia $S \rightarrow A$.



Fonte: Adaptado de (MERÍZIO, 2019).

3.3.2 Detectores Semicondutores

Os detectores semicondutores atuam a partir do princípio de excitação dos elétrons, que passam da camada de valência para a camada de condução, em que a presença de elétrons nesse nível de energia dá origem a um sinal antes de decaírem para camada de valência (McGREGOR, 1997).

A condutividade elétrica de um semicondutor ou isolante é altamente dependente das condições ambientais, tais como temperatura, radiação luminosa, pressão, campo magnético e pureza do material (KNOLL, 1989, SILVA, 2019).

A razão do diferente comportamento entre metais e semicondutores é que os metais se compõem de um número constante de portadores móveis de carga em todas temperaturas e semicondutores não. Em um semicondutor puro, para que os portadores se tornem livres, as cargas devem ser ativadas. Essa ativação requer alguma energia, que pode vir, por exemplo, da agitação térmica. O comportamento dos semicondutores, basicamente, pode ser entendido a partir da teoria da banda de energia (DELANEY, 1992; SILVA, 2019).

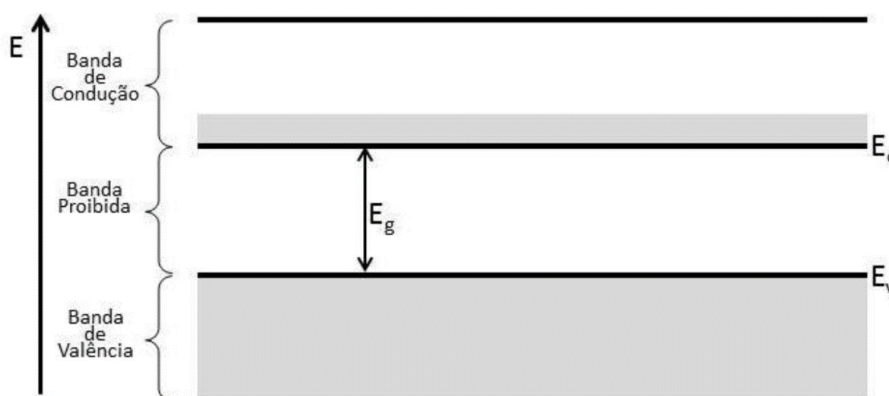
3.3.3 Teoria de Bandas

A luminescência é uma propriedade que os materiais apresentam de emitirem luz ao voltar do nível mais excitado para seu estado fundamental. Esta luminescência pode ser pertinente a diversos fenômenos físicos, ou químicos, do material. O fenômeno de luminescência, pode ser explicado considerando o modelo de bandas e níveis de energia com transições de elétrons e *gap* entre estes níveis. Esse modelo é bem-sucedido para o estudo de materiais isolantes e, especialmente, cristais (FERRAZ, 2016; SILVA, 2019).

A principal diferença entre os sólidos é a estrutura de band gap, isto é, a energia necessária para um elétron se deslocar da banda de valência para a banda de condução. Ela define se o material é isolante, condutor ou semicondutor. Quanto menor a band gap, mais fácil é a viabilidade de um elétron mover de uma banda para a outra e, assim, aumentar a condução do material. Já os semicondutores possuem uma band gap, de forma que a condução nesses

materiais fica condicionada à energia de excitação dos elétrons, por exemplo, quanto maior a temperatura maior será a energia térmica dos elétrons e com isso, mais elétrons serão transferidos à banda de condução, aumentando assim a condutividade do material. Na [Figura 5](#) é mostrado o diagrama simplificado das bandas de energia em sólidos (VÉRTES, 2003; FERRAZ, 2016).

Figura 5. Diagrama de estrutura de bandas.



Autor: Martins, 2015

Para materiais semicondutores usa-se a teoria das bandas de energia, seguindo esta teoria, existem duas bandas permitidas, chamadas de banda de valência e banda de condução, que são separadas pela band gap (E_g) (MARTINS, 2015).

Na banda de valência estão localizados os elétrons (e^-) das camadas mais externas, ligados aos átomos. Os elétrons desta banda de valência podem ser acelerados por um campo elétrico externo, ou receber fótons incidentes e passar para a banda de condução. Quando um elétron passa para a banda de condução, no seu lugar fica uma ausência de elétron, que é chamada de lacuna, vacância ou buraco (h^+). Assim, surgem dois portadores de carga elétrica: o elétron que se desloca na banda de condução e h^+ na banda de valência, pois o elétron vizinho pode ocupar a lacuna, deixando outra em seu lugar e assim sucessivamente (LUND, 1995; VÉRTES, 2003).

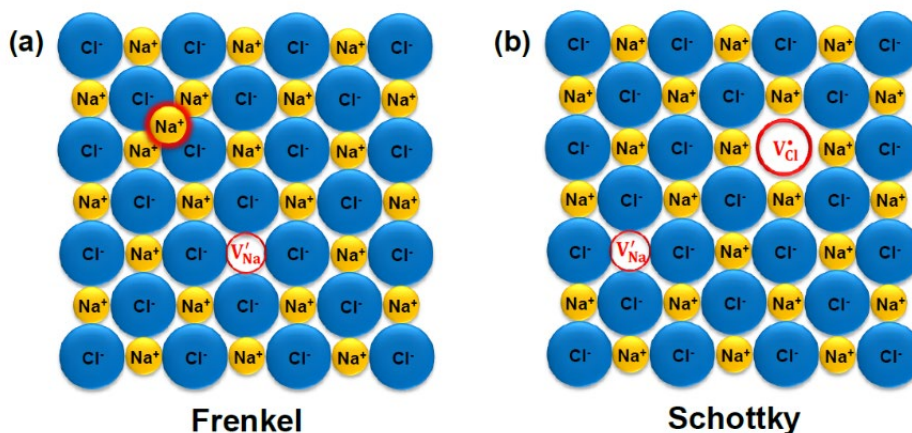
A criação de um par e^-h^+ não se dá somente por energia térmica, mas também por energia de radiação ionizante absorvida no semicondutor. Ao lado

da produção de pares e^-h^+ por excitação térmica dos elétrons de valência, pode haver equilíbrio entre o processo de formação e recombinação dos pares. Isto corresponde a uma concentração de elétrons livres e h^+ , que permanentemente, persiste no material dotando-o sempre de uma condutividade elétrica intrínseca residual (FERRAZ, 2016).

3.4 Defeitos em estruturas cristalinas

Em temperatura acima do zero absoluto, todos os sólidos iônicos apresentam defeitos e imperfeições. Estes defeitos interferem nas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas. Os defeitos são classificados em intrínsecos (em cristais puros) e extrínsecos (cristais com impurezas ou dopados). Os defeitos intrínsecos que aparecem nos cristais podem ser do tipo Schottky ou Frenkel. Quando uma rede cristalina apresenta um espaço não ocupado por átomos ou íons (vacância), tem-se um defeito do tipo pontual e, se houver na rede ausência de um cátion e um ânion, não interferindo na neutralidade e estequiometria da estrutura química, o defeito é do tipo Schottky. Já o de Frenkel, é defeito de ponto onde o átomo ou íon, por alguma razão, foi deslocado para uma posição intersticial, Figura 6, não alterando a estequiometria do composto. (LEE, 1980, MERIZIO, 2019).

Figura 6. Ilustração de defeitos Frenkel (a) e Schottky (b) num cristal de NaCl.



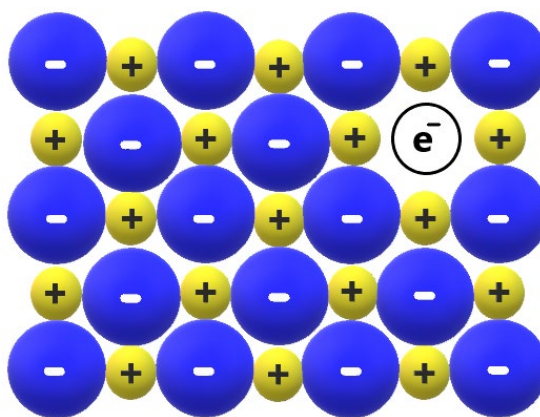
Fonte: MERÍZIO, 2019.

O defeito de Schottky tende a formar em compostos altamente iônico (ex. NaCl, KCl, KBr). O defeito de Frenkel é favorecido por uma grande diferença de

tamanho entre os íons positivos e negativos. Como os íons positivos são menores que os negativos, é mais comum encontrar os íons positivos ocupando a posição intersticial (ex. ZnS, AgCl, AgBr) (ATKINS, 2010).

Defeitos extrínsecos são inevitáveis pois um cristal puro é difícil de se formar. Assim, sua impureza ocasiona defeito na estrutura, bem como se for adicionado intencionalmente um íon diferente dos nativos, ou seja, através de dopagem, ocorrendo a formação de defeitos (defeitos substitucionais), como por exemplo a adição de arsênio (As) nos cristais de sílica (Si) modificando suas propriedades semicondutoras. Outro exemplo é a formação de um centro de cor, responsáveis pela modificação nas propriedades de absorção de luz na região do ultra violeta-visível (UV-Vis) e infravermelho (IV) dos sólidos que foram irradiados ou expostos a tratamento químico. O centro de cor, é constituído por um elétron ocupando uma vacância de um íon como pode ser visto na Figura 7 (KASAP, 2007; ATKINS, 2010).

Figura 7. Representação de um elétron ocupando uma vacância de um ânion em que os níveis de energia do elétron se assemelham aos de uma partícula.



Fonte: O autor

A dopagem com íons terras raras trivalentes nas matrizes: BaWO₄ e BaMoO₄ mesmo em pequenas concentrações, gera defeitos devido à diferença dos estados de oxidação dos íons Ba²⁺ e TR³⁺, devendo ocorrer uma compensação de carga para manter a neutralidade do sistema. A compensação de cargas nesse sistema pode gerar óxidos intersticiais (O_i) como vacâncias de bário (V_{Ba}). Esta diferença não obedece à Lei de Vegard que estabelece uma diferença máxima de 15% para obter uma completa solubilização entre o íon

dopante e o cátion da matriz. Portanto, a dopagem com os íons TR^{3+} deve ser feita em pequenas concentrações a fim de se evitar maiores distorções, que podem levar à segregação de fases (SHANNON, 1976; COX, 1985; CHEN, 2003; BARBOSA, 2013; SOUSA, 2018; SYLVAIN, 2019; MAGOMEDOV, 2020).

3.5 Os Tungstatos

Os tungstatos apresentam ponto de fusão elevado e forma liga com o aço, dando origem a materiais extremamente duro, utilizado nas ferramentas de cortes e máquinas operatrizes. Metade do tungstato é utilizada na obtenção de carbetos de tungstênio (WC), um material extremamente duro, usado para cortar vidros e na fabricação de brocas. (KODAIRA, 2004; ATKINS, 2010)

Tungstatos com composição atômica, representado simplificada por MWO_4 , cristalizam em diferentes tipos de estrutura de acordo com o tamanho e carga dos cátions. Os tungstatos de cátions divalentes cristalizam-se na estrutura do tipo scheelita ($M = Ca, Ba, Sr, Pb$) ou na estrutura do tipo wolframita ($M = Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Zn$). Estruturas com cátions maiores ($r_A > 0,90 \text{ \AA}$) cristalizam-se no formato scheelite e, os tungstatos compostos com cátions menores ($r_A < 0,90 \text{ \AA}$) e em alta pressão, são estáveis na estrutura wolframita. (DHOBLE, 1997, ATKINS, 2010; GOVIND, 2021)

Em 1948, as propriedades luminescentes dos tungstatos foram estudadas por Kröger, que previu que $ZnWO_4$ e $\beta\text{-MgWO}_4$ poderiam atuar como cintiladores. Atualmente existe um grande interesse no $ZnWO_4$ devido às propriedades de cintilação estarem relacionadas com a emissão azul. Kröger foi o primeiro a preparar o $CaWO_4$ por aquecimento da mistura estequiométrica de CaO ou $CaCO_3$ e ácido túngstico. “A Equação (1) apresenta a formação do $CaWO_4$ a partir do $CaCO_3$ ” (DHOBLE, S.J, 1997)

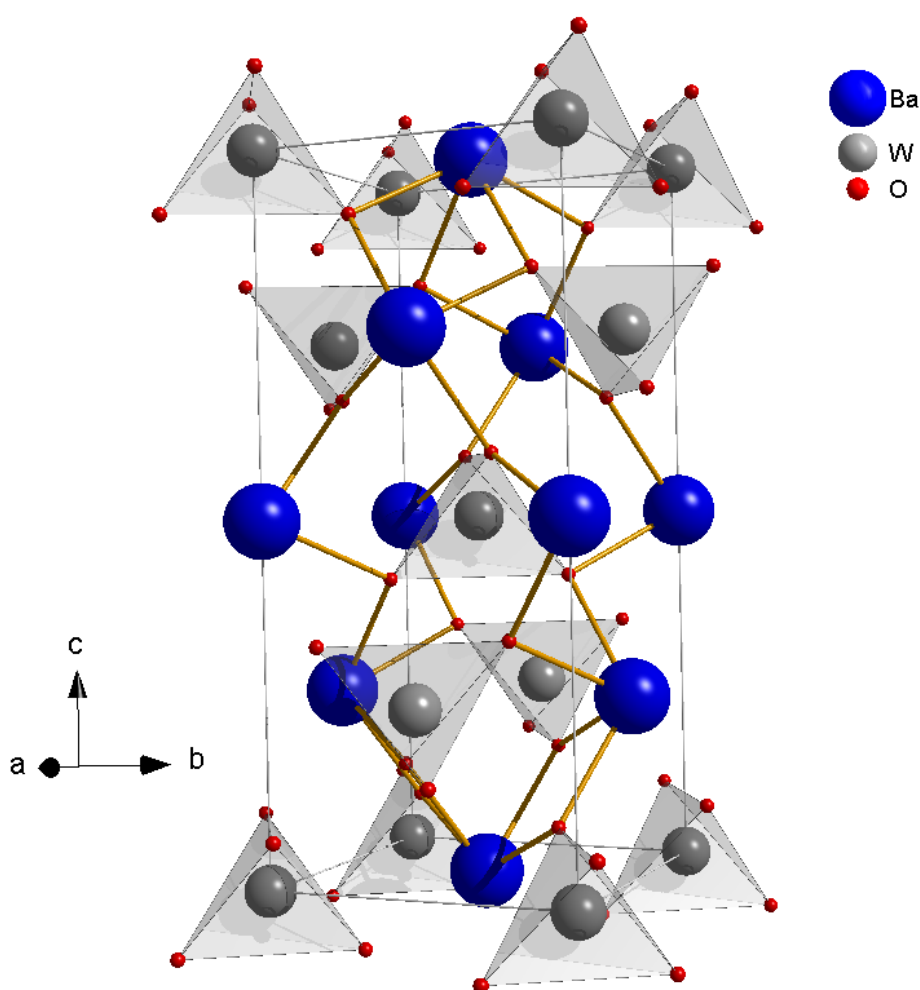


O $CaWO_4$, na forma de pó, tem sido usado extensivamente como fósforo azul (com máximo de emissão em aproximadamente 433 nm) em osciloscópios e lâmpadas luminescentes. Os monocristais de tungstatos dopados com TR têm sido usados como laser promissores, modulador óptico, dispositivos de leitura e

escrita magnética, sensores de umidade, fibras ópticas, materiais fotoluminescentes etc. (DHOBLE, 1997; RYU, 2005; RADDAOUI, 2018).

Desta maneira utilizando tungstatos de metais alcalinos terrosos MWO_4 (M: Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) que são materiais inorgânicos os quais apresentam aplicações em vários campos como fotoluminescência e optoeletrônica. Por apresentarem a estrutura *scheelita*, onde os átomos de tungstênio adotam coordenação tetraédrica “*esses materiais exibem espectros de luminescência azul, que são baseados na transição radiativa do grupo tetraédrico $[WO_4]^{2-}$* ” em vista disso apresenta um grande potencial para aplicação em materiais luminescentes. (RYU, 2005; YOU, 2019).

Figura 8. Célula unitária $BaWO_4$ estrutura do tipo scheelite.



Fonte: Adaptado ICSD, 2016.

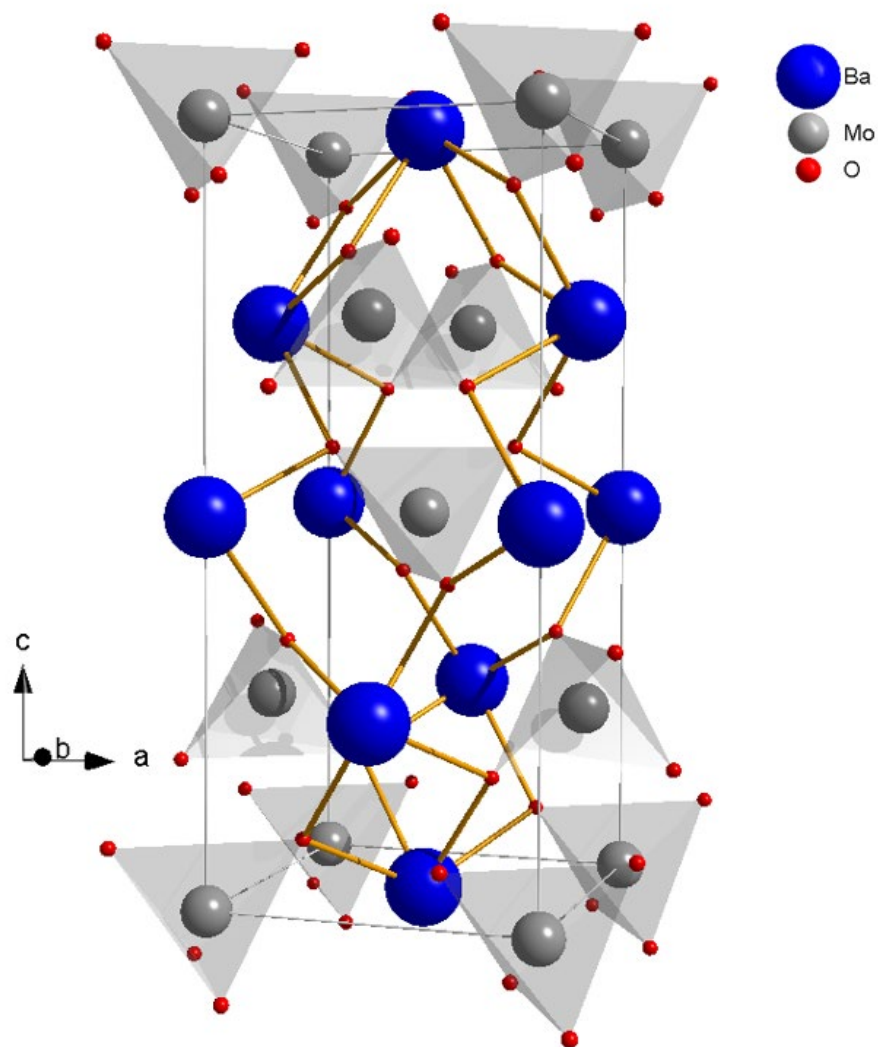
3.6 Os Molibdatos

Os elementos pertinentes à família dos molibdatos têm uma longa história de aplicações como na área da eletroópticas e fotoluminescentes em que a resposta óptica tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e no comprimento de onda distante. O grande interesse nestes materiais se deve a importância na exploração de novos materiais ópticos, às suas excelentes propriedades ópticas e sua boa estabilidade química e estrutural, faz com que estes materiais apresentem em vários campos, como materiais emissores, fibras ópticas, cintiladores, ímãs e catalisadores. (NEERAJ, 2004; EDA et al, 2006; MARQUES, 2008).

Molibdatos (MoO_4^{2-}) contêm o íon Mo coordenado por quatro íons de oxigênio em uma simetria tetraédrica relativamente estável, que pertence à estrutura cristalina tetragonal do grupo espacial $I4_1/a.2$. Nessa estrutura, íons trivalente de terra rara podem ocupar os locais catiônicos divalentes do hospedeiro com uma simetria tetragonal (S_4). Os molibdatos têm uma estrutura cristalina do tipo scheelita com composições que se ajustam às fórmulas MMoO_4 e $\text{MMoO}_4: \text{TR}^{3+}$, onde $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$. Esses molibdatos dopados com íons de terras raras também são materiais em potencial para aplicação em diodos emissores de luz (LEDs) (KISELEV et al, 2006; MARQUES, et al, 2008; ZHIGUO, 2010; FEDERICO, 2014; GOVIND, 2021).

Dentre os molibdatos, que são importantes materiais inorgânicos e ocorrem naturalmente como minerais, também podendo ser produzidos sinteticamente, destaca-se o molibdato de bário (BaMoO_4), por apresentar propriedades ópticas e termoelétricas que junto com suas emissões luminescentes no azul, o tornam um importante material para aplicação luminescente (ZHANG, 1998; RYU, 2005; HU, 2007; FEDERICO, 2014).

Figura 9. Célula unitária do BaMoO₄ com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO₄²⁻



Fonte: Adaptado ICSD, 2016.

3.7 Caracterização

Para caracterização dos materiais desenvolvido neste trabalho utilizou-se as técnicas de difração de Raios-X método de pó, Microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de luminescência.

3.7.1 Difratometria de Raios-X utilizando o método do pó

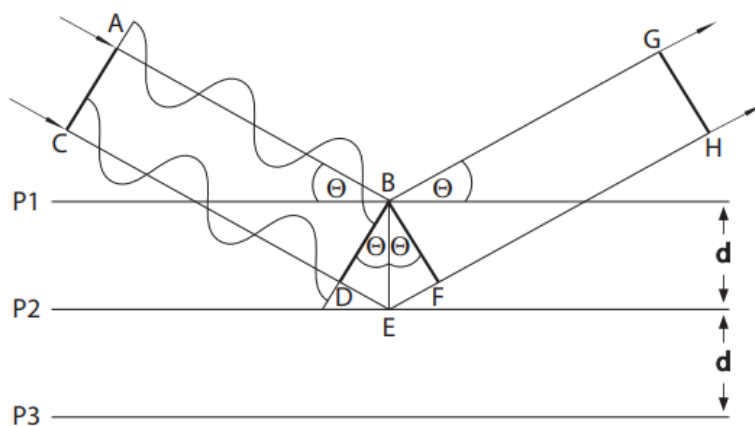
Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda compreendido entre 0,02 e 100 Å. Uma vez que os comprimentos de onda dessas radiações são similares aos tamanhos dos átomos, raios X são extensivamente empregados para obter informações sobre os arranjos atômicos em um determinado sistema cristalino. Tais informações são obtidas com base nas intensidades das ondas difratadas por diferentes planos de átomos no cristal. As ondas fora de fase por múltiplos diferentes de $n\lambda$, onde λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro positivo, se interferem destrutivamente conduzindo a uma diminuição da amplitude da onda, alcançando um cancelamento quando as ondas estão fora de fase por múltiplos de $1/2\lambda$ ($n/2\lambda$). Enquanto que as ondas que estão fora de fase por múltiplos de λ ($n\lambda$), interferem-se construtivamente, adicionando-se uma às outra resultando em uma onda com maior amplitude (WANG, 2005; ALDERTON, 2021).

Como ilustrado na Figura 10, o ângulo θ de reflexão dos raios A e C são iguais aos ângulos de incidência e para que a interferência seja construtiva é necessário que a diferença do caminho ($2d_{hkl}\sin\theta$) percorrido pelo raio A que interage com o plano (P1) e o raio C interagindo com o plano (P2), seja igual a um número inteiro de números de onda $n\lambda$. Se por outro lado, essa distância difere de um número inteiro de ondas, interferências destrutivas ocorrerão. Essa diferença de caminho é expressa em termos de distâncias interplanares, d , como também pode ser calculada através da equação (2). (AZÁROFF, 1958; SHOEMAKER, 1996; BARROS, 2012).

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

Esta expressão é conhecida como a Lei de Bragg para a difração de raios X. De acordo com a Lei de Bragg, uma vez que o valor de λ é conhecido e os valores de θ sejam medidos experimentalmente, os valores das distâncias interplanares, d , podem ser determinadas (GLUSKER, 1972; RODRIGUES, 2012; SOUSA, 2018; SYLVAIN, 2019; MAGOMEDOV, 2020).

Figura 10. Diagrama ilustrando a Lei de Bragg, onde d é a distância interplanar e θ é o ângulo de reflexão.



Fonte: ALDERTON, 2021.

Com o intuito de uma melhor compreensão dos fatores que influenciam a luminescência de compostos, foi realizado um estudo que consiste na estrutura de raios X. Neste método, como existem grãos com orientações aleatórias, pode-se esperar que a todos os planos apresentem difração. Desta forma, varrendo-se o feixe de raios X no intervalo de 0 a 180° é possível encontrar todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, assim como as distâncias interplanares (SHANNON, 1976; CHEN, 2003; ALDERTON, 2021).

Os difratogramas são geralmente um gráfico de intensidades de raios X em função de 2θ . Os valores de 2θ podem ser convertidos em distâncias interplanares, d , através da equação de Bragg (2). Através de uma análise das distâncias e as intensidades relativas das linhas de difração é possível verificar o isomorfismo nos compostos (AZÁROFF, 1958; SHOEMAKER, 1996; BARROS, 2012).

Os difratogramas de raios X dos materiais foram registrados empregando-se do difratômetro de raios X MINIFLEX-RIGAKU, de propriedade ao Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e

Nucleares (CQMA-IPEN), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA) com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, num intervalo $10\text{--}90^\circ$ (2θ), 1 segundo de tempo de acumulação e de passo $0,05^\circ$.

O tamanho médio de cristalito dos materiais foi estimado pela equação de Scherrer (3) onde D é o tamanho médio do cristalito, K fator de forma, λ é o comprimento de onda do raio X, β é a largura a meia altura (FWHM: full width at half maximum) da reflexão e θ é a metade do ângulo 2θ registrado (SHOEMAKER, 1996; BARROS, 2012).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

3.7.2 Refletância na Região do Ultravioleta-Visível

A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis compreende os métodos de análise por espectroscopia de absorção e espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. No caso da espectroscopia de absorção, é mensurada a intensidade de um feixe de luz que atravessa um dado material, em comparação com a intensidade total de incidência. Esta técnica tem base na absorção de fótons promovendo transições eletrônicas no material. Já para o método de análise por DRS, o sinal obtido é referente à intensidade de luz refletida por um material sólido, sendo coletado por meio de uma esfera integradora e comparado com um material de referência, resultando numa relação percentual de reflectância. Neste trabalho, devido à natureza dos materiais estudados, foi dada atenção especial à técnica de DRS. (GÜNZLER e WILLIAMS, 2001; MISHRA et. al., 2018)

Os espectros de absorção e de reflectância difusa, foram obtidos no Laboratório de Elementos do Bloco f do Instituto de Química da Universidade de São Paulo através de um espectrômetro Shimadzu UV-2600, na faixa de 1400-220 nm, em temperatura ambiente ($\sim 300 \text{ K}$), utilizando um passo de 0.1 nm/s , fendas de 5.0 nm e BaSO_4 como material de referência.

A energia do band gap óptico (E_{gap}) foi calculada pelo método proposto por P. Kubelka e F. Munk. Esta metodologia baseia-se na transformação das

medidas de reflectância difusa para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão, em que é feita uma extrapolação para o limite mínimo de reflectância para qualquer comprimento de onda (KUBELKA, 1931; KANG, 2006; SCZANCOSKI et al, 2010). A equação de Kubelka-Munk (4).

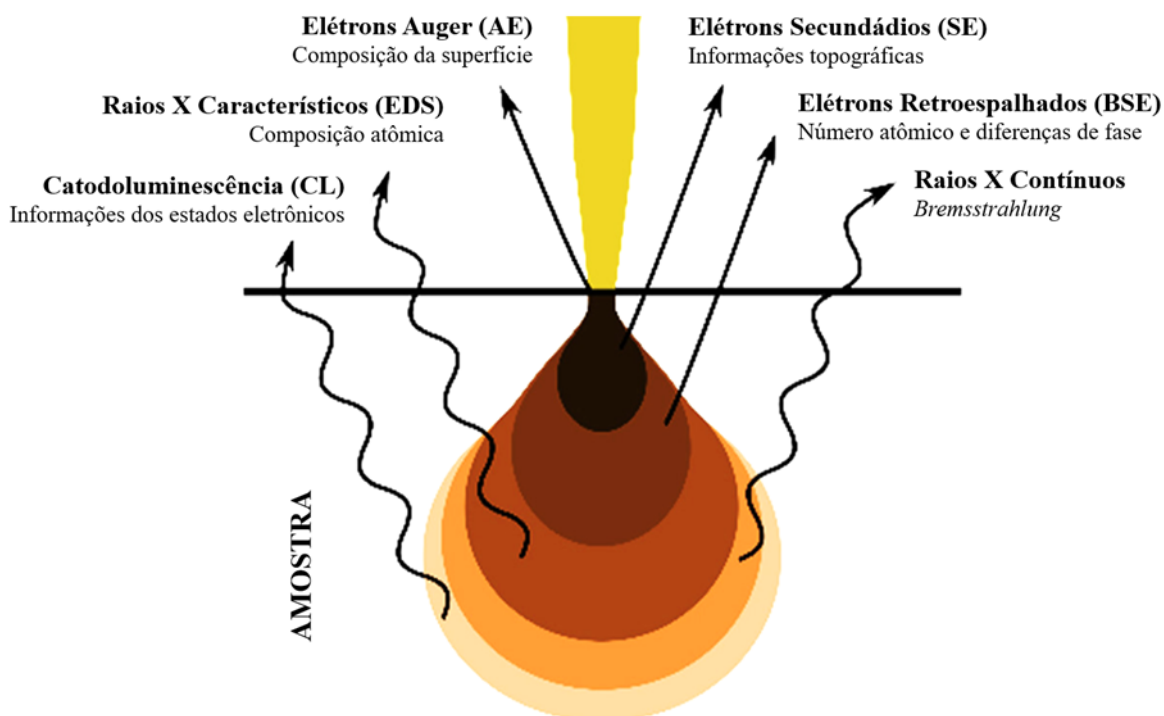
$$[F(R_{\infty})hv]^{1/n} = [(K/S)hv]^{1/n} = \{[(1 - R)^2/4R]hv\}^{1/n} \quad (4)$$

Onde $F(R_{\infty})$ é a Função de Kubelka-Munk, h a Constante de Planck ν a frequência da radiação eletromagnética, n a Constante de transição, K o Coeficiente de absorção, S o Coeficiente de espalhamento e R a Reflectância.

3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura MEV

O microscópio Eletrônico de Varredura contém uma fonte geradora de feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, realizando uma varredura em sua superfície resultando como consequência elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios x, fótons etc. Assim, através de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com alta definição. Para rotina de obtenção de imagens de microscopia eletrônica, os elétrons secundários (SE) formam a imagem habitual da superfície. Elétrons secundários são elétrons de baixa energia formadas por espalhamento inelástico e possuem energia de menos de 50eV. A maior importância para escolha dos SE para a geração do sinal da amostra é devido os elétrons secundários detectados serem resultantes exclusivamente da superfície da amostra, fornecendo informações topográficas e morfológicas. (GAO, 2013; BARBOSA, 2018; GUA, 2020)

Figura 11. Efeitos da interação de um feixe de elétrons com uma amostra.



Fonte: Adaptado de (EZZAHMOULY et. al., 2019).

As micrografias MEV foram obtidas com os materiais depositados sobre o porta amostra de carbono, utilizou-se um MEV de bancada da marca Tescan modelo Vega3-XMU localizado no laboratório de metalografia da Mercedes-Benz do Brasil, foi utilizado uma potência de 10kV e alto vácuo.

3.7.4 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A técnica de energia dispersiva de raios X (EDS) se baseia no princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E=h \cdot \nu$ onde “ h ” é a constante de Planck. Sendo uma técnica acoplada à microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons incidente na amostra resulta na ionização de seus elétrons no estado fundamental, seguido do decaimento de elétrons de maior energia para o estado fundamental, com emissão de raios X. A zona analisada é, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe irradiado. Se a análise for em modo de varredura (formação de uma imagem), então o diagnóstico será de toda a superfície da imagem (GOLDSTEIN, 2018; BARBOSA, 2018)

Os mapas de distribuição elementar e os espectros de raios X foram obtidos no Centro de Laser e Aplicações (CLA) do IPEN através de um detector XFlash 430H acoplado ao microscópio HITACHI TM3000, com fonte de tungstênio. Os dados foram obtidos numa voltagem de aceleração de 15kV, sob vácuo em temperatura ambiente, e processados com o software Quantax70.

3.7.5 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a perda ou o ganho de massa de uma amostra é determinado em função da temperatura. Esta relação pode proporcionar informações importantes sobre fenômenos físicos e químicos de um material, tais como, decomposição térmica, transições de fase e reações de oxidação/redução. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, sendo exposto a um aumento de temperatura com controle atmosférico. A DTG é a primeira derivada da curva TG, que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente, mais acessíveis e com melhor resolução, onde permite a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de variação de massa, obter as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão. (GABBOTT,2008)

Os ensaios de TGA foram realizados no Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. A análise foi feita em um aparelho Mettler Toledo-TGA/851 na faixa de 30–950°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em uma atmosfera de ar sintético padrão (80% N₂ e 20% O₂) em fluxo de 50 mL min⁻¹.

Capítulo 4

EXPERIMENTAL

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes usados no desenvolvimento deste trabalho foram empregados sem tratamento prévio e estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 Reagentes e Solventes

Composto	Fórmula Geral	Procedência
Cloreto de Európio	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sintetizado em laboratório
Cloreto de Térbio	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sintetizado em laboratório
Cloreto de Bário	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Tungstato de Sódio	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth
Molibdato de Sódio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich

4.2 Metodologia

Nesse trabalho as matrizes de Tungstato de Bário (BaWO_4) e Molibdato de Bário (BaMoO_4) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Essas matrizes foram dopadas com íons Európio (Eu^{3+}) e Térbio (Tb^{3+}) na forma de seus respectivos cloretos. A dopagem da matriz foi nas seguintes proporções 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,10 (porcentagem molar em relação ao íon de bário) com a finalidade de estudar a melhor concentração para uma emissão eficiente de fotoluminescência.

4.3 Síntese de Nanopartículas

A nanotecnologia vem avançando com muita rapidez em virtude ao desenvolvimento de novas técnicas de síntese de nanopartículas e a habilidade de fabricar, caracterizar e manipular as estruturas em nanoescala. Os nanomateriais tem se tornado atraente nas diversas áreas de pesquisas devido ao seu tamanho e por apresentar propriedades adversas de seus materiais em uma escala maior, tais como: mudança no mecanismo quântico (alteração nas propriedades óptica, elétrica e magnética), efeitos eletrônicos, mudança nas propriedades físicas como ponto de fusão, solubilidade e dureza dos nanometais, melhor condução térmica quando incorporada a matrizes sólidas (SCHIMID, 2004, LIVERI, 2006; DALMASCHIO, 2010).

Os esforços para preparar nanopartículas (NPs) dopadas com lantanídeos surgiram no final dos anos 1990, onde química, física, biologia e ciência de materiais atuam de maneira sinérgica para a criação de novos materiais. Entretanto, os produtos resultantes das primeiras tentativas geralmente exibiam baixa dispersibilidade e tinham dimensões na faixa sub-micrométrica, decorrentes das altas temperaturas de síntese, desta maneira viu-se que através de técnicas utilizadas nas sínteses, pode-se, planejar sua dimensão, forma e cobertura para a sua superfície (funcionalização), desta forma as pesquisas foram direcionadas, então, principalmente para a síntese por via úmida, em temperaturas relativamente baixas, possibilitando a obtenção de nanomateriais com diferentes morfologias, estrutura cristalina e tamanho de partícula por meio de métodos químicos de sínteses (JONG, 2013; SALVADOR, 2019).

4.4 Método de Coprecipitação

Visando adquirir conhecimentos estratégicos destes materiais, englobando suas novas propriedades químicas físicas e térmicas, que serão o diferencial nas tecnologias e metodologias inovativas. Algumas das vantagens do método de coprecipitação, é um processo simples que não envolve etapas de tratamento térmico, fácil adição de dopantes, fabricação em escala laboratorial até industrial. Em contra partida, a principal desvantagem é o processo de separação do precipitado que é feita por processos físicos de filtragem com subsequências lavagens de material (YANG, 2014; PEDROSO 2016).

As propriedades físico-químicas das partículas das matrizes de tungstato e molibdato dependem de sua estrutura, fase cristalina, pureza e tamanho. Assim, utilizou-se do método de coprecipitação nesse trabalho por possibilitar a obtenção das características desejadas. O tamanho e morfologia das nanopartículas podem ser ajustadas por meio do controle das condições da reação tais como pH da solução, concentração dos reagentes, taxa de mistura e temperatura são alguns desses parâmetros, além desses, tem-se disponível o fator cinético e a adição de agente complexante. A força que impulsiona o processo de precipitação é a solubilidade, em que o produto sólido formado é estável e insolúvel na fase líquida do solvente. Como a reversibilidade da reação de precipitação é dependente da solubilidade do produto, por meio de seus valores (solubilidade a 25°C são: BaWO_4

KPS = $3,5 \cdot 10^{-8}$ e BaMoO₄ KPS = $3,54 \cdot 10^{-8}$), nota-se que são bastante insolúveis e, portanto, o método é adequado para a síntese dessas partículas (IUPAC, 1992; CREPALDI, 1998; KODAIRA 2010; NOGUEIRA, 2013).

A técnica mais antiga para obter óxidos mistos homogêneos é o método de síntese de coprecipitação, que consiste em misturar cátions e ânions em proporções que excedem o produto de solubilidade. Desta forma ocorre uma mudança no pH da solução, aquosa ou não, quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado, nesse momento, ocorre a precipitação. Durante esse processo, a fase da nucleação sucede e predomina, um grande número de pequenas partículas onde os sais precursores são homogeneamente misturados. Normalmente, a separação do precipitado e da solução líquida é feita pelo processo de filtração. A mistura homogênea de óxido é obtida quando o precipitado após a lavagem é tratado termicamente. Por sua vez, a mistura de óxidos é tratada termicamente para atingir a fase cristalina desejada. (MACIEL, 2003; WANG 2005; POOKMANEE, 2007; PEDROSO 2017; YAMAGATA, 2017).

O controle dos parâmetros do processo é muito importante para garantir que a mistura de óxido de homogeneidade atinja a composição correta, morfologia apropriada e pureza do produto final. Em um método ideal de síntese de coprecipitação, a precipitação de todos os componentes é desejada para ocorrer em conjunto ao mesmo tempo. Na verdade, a falta de homogeneidade no nível microscópico pode ser gerada se algum composto individual precipitar em momentos diferentes. Na técnica de coprecipitação, os aglomerados são geralmente produzidos durante o processo de calcinação. No entanto, otimizando e controlando os parâmetros do método, produz pós estequiométricos de alta pureza e tamanho de partículas finas a um custo relativamente moderado. Portanto, é útil utilizar deste método não só para pesquisa como também para fins industrial (MENG , 2011, YAMAGATA, 2017).

Neste projeto de pesquisa, tem-se como interesse a obtenção das seguintes matrizes:

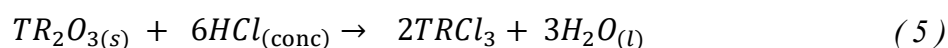
- Matriz de Tungstato: Ba_(1-x)WO₄: xTR³⁺ (TR³⁺ = Eu, Tb)
- Matriz de Molibdato: Ba_(1-x)MoO₄: xTR³⁺ (TR³⁺ = Eu, Tb)

Cada composto foi sintetizado em variações de dopagem de TR³⁺ para (0,02 ≤ x ≤ 0,1), a fim de analisar e identificar a melhor relação estequiométrica na

obtenção das matrizes para produzir materiais com maior eficiência luminescente quando irradiadas.

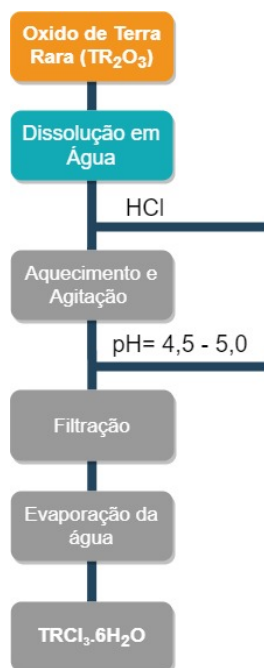
4.5 Síntese dos Cloretos de Terras Raras ($TRCl_3 \cdot 6H_2O$)

A obtenção dos sais de cloreto de terras raras $TRCl_3 \cdot 6H_2O$ usados como dopantes nas sínteses do fósforo de tungstato e molibdato, consiste na mistura de uma suspensão aquosa dos respectivos óxidos de terras raras (TR_2O_3), com ácido clorídrico concentrado. Equação (5).



A mistura foi mantida sob aquecimento em temperatura aproximada de 80°C e agitação magnética com adição lenta de ácido clorídrico concentrado até completa reação do óxido, então foi realizada uma filtragem para eliminar possíveis particulados do óxido. O filtrado foi levado a completa evaporação da água em banho-maria e inúmeras lavagens com água destilada foram realizadas até que o pH do meio atingisse um valor entre 4,5 e 5,0, Figura 12.

Figura 12. Fluxograma da síntese dos cloretos de terras raras.



Fonte: O Autor.

O resíduo final, sal de cloreto de terra rara, foi seco em estufa em temperatura de 90°C por 2 horas e mantido em dessecador até serem usados na

preparação de solução dos seus respectivos sais. Essas soluções foram tituladas com solução de EDTA para padronização.

4.5.1 Titulação Complexométrica

Os ensaios de titulação complexométrica foram efetuados no Laboratório do Centro de Química e Meio Ambientes (CQMA), do Instituto de Pesquisa Energéticas Nucleares (IPEN).

A partir da solução de cloreto de európio e térbio, previamente preparados, foi realizada a titulação dos elementos de terras raras segundo a literatura. O método consiste na titulação de uma solução contendo íons terras raras (TR^{3+}) com uma solução padronizada de EDTA 0,01 mol. L^{-1} , utilizando ácido acético/acetato de sódio como tampão (pH= 5,8), adicionando o indicador alaranjado de xilenol e gotas de piridina. O alaranjado de xilenol é utilizado como indicador, forma complexo de cor vermelha com metais em soluções ácidas, motivo pelo qual o pH deve ser ajustado em 5,8 com uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio. O ponto de equivalência é indicado pela mudança de cor vermelha para amarela com a adição do agente complexante EDTA, o qual possui uma maior constante de formação com estes íons metálicos. É adicionada uma gota de piridina antes da titulação para acentuar a coloração da solução e melhorar a nitidez do ponto de viragem (LYLE, 1963; RUSSEL, 1994).

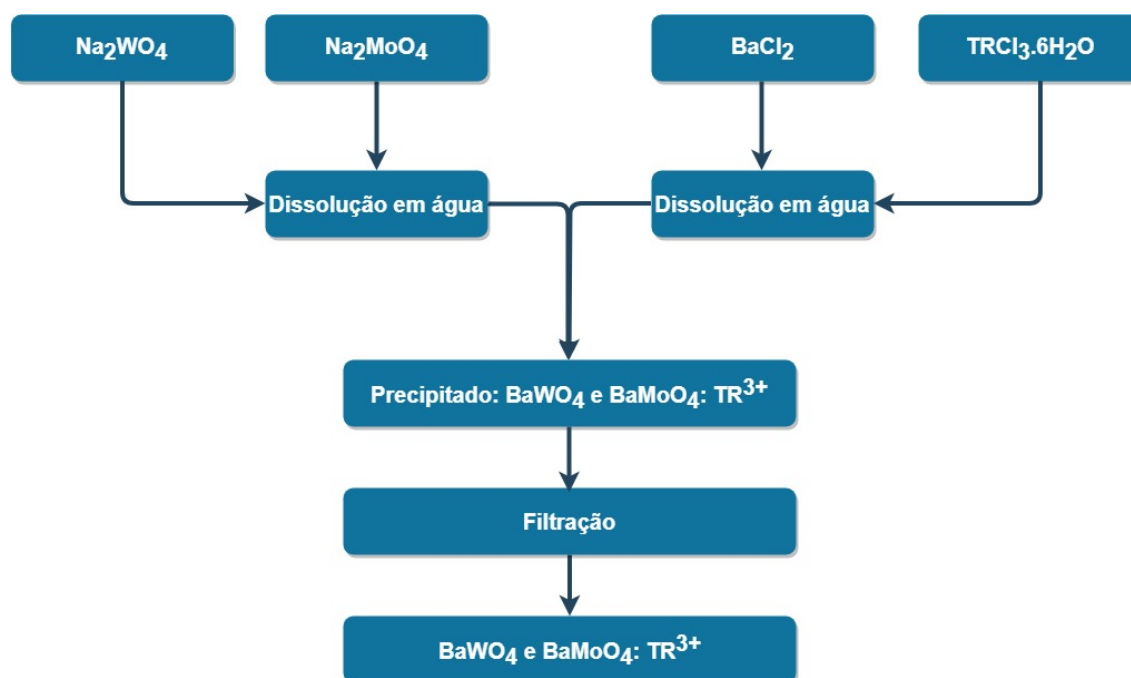
Foram coletadas alíquotas de 10 mL de solução contendo os íons terras raras (TR^{3+}), foi adicionado 5 mL de solução tampão acético/acetato (pH=5,8), gotas de indicador alaranjado de xilenol e três gotas de piridina. Com o sistema sob agitação adicionada solução de EDTA 0,01 mol/L, por meio de uma bureta, até viragem do indicador de vermelho para amarelo.

4.6 Síntese das Matrizes $BaWO_4:TR^{3+}$ e $BaMoO_4: TR^{3+}$

Foram utilizados os precursores tungstato de sódio (Na_2WO_4), molibdato de sódio (Na_2MoO_4), cloreto de bário ($BaCl_2$), cloreto de Eu ($EuCl_3$) e Tb ($TbCl_3$) (% molar em relação ao bário) nas proporções 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 e 10 mol%. As proporções estequiométricas dos precursores foram calculadas previamente. Cada etapa de dissolução dos precursores foi feita separadamente em meio aquoso: os cloretos de TR ($TRCl_3$), o Na_2WO_4 , o Na_2MoO_4 e o $BaCl_2$, formando soluções

homogêneas. Logo em seguida, a solução aquosa de BaCl_2 foi adicionada à solução do respectivo TRCl_3 . Posteriormente, esta solução resultante ($\text{BaCl}_2 + \text{TRCl}_3$) foi lentamente adicionada à solução de Na_2WO_4 e de Na_2MoO_4 sob vigorosa agitação, formando imediatamente um precipitado branco. Após a adição final dos reagentes na precipitação, a suspensão permaneceu sob agitação por mais 1 hora. Após este intervalo de tempo, o precipitado foi filtrado a vácuo e seco em estufa por 3 horas a 60°C . A precipitação ocorreu instantaneamente, uma vez que o produto de solubilidade K_{ps} a 25°C para os produtos são: BaWO_4 $K_{ps} = 3,5 \cdot 10^{-8}$, $\text{BaMoO}_4 = 3,54 \cdot 10^{-8}$.

Figura 13. Fluxograma da obtenção do material $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Eu e Tb) pelo método de coprecipitação.



Fonte: O autor.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratometria De Raios X – Método Do Pó

Os pós sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) localizado no IPEN em um Difratorômetro de Raios X Rigaku, modelo MiniFlex II pelo método do pó. A caracterização por raios X possibilitou a análise dos materiais quanto sua cristalinidade e o cálculo do tamanho dos cristalitos.

São apresentados nas Figuras 14 e 15, e no apêndice 54 – 55. Os difratogramas das matrizes de $\text{BaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4\text{:TR}^{3+}$, sugere picos que podem ser indexados fase tetragonal *scheelita* com grupo espacial $I4_1/a$. Estes dados estão de acordo com os respectivos padrões 291537 (BaWO_4) e 194082 (BaMoO_4) da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Além disso, a análise dos dados de DRX aponta que a dopagem de TR^{3+} afeta diretamente as razões $d_{hkl} (112) / (020)$ e $d_{hkl} (112) / (220)$ em comparação com a matriz hospedeira BaMoO_4 não dopada, em que foi observada diminuição de intensidade significativa (cerca de 48%), além de um aumento acentuado de aproximadamente 200% para a razão $d_{hkl} (112) / (004)$ quando a concentração de TR^{3+} foi fixada em 10%.

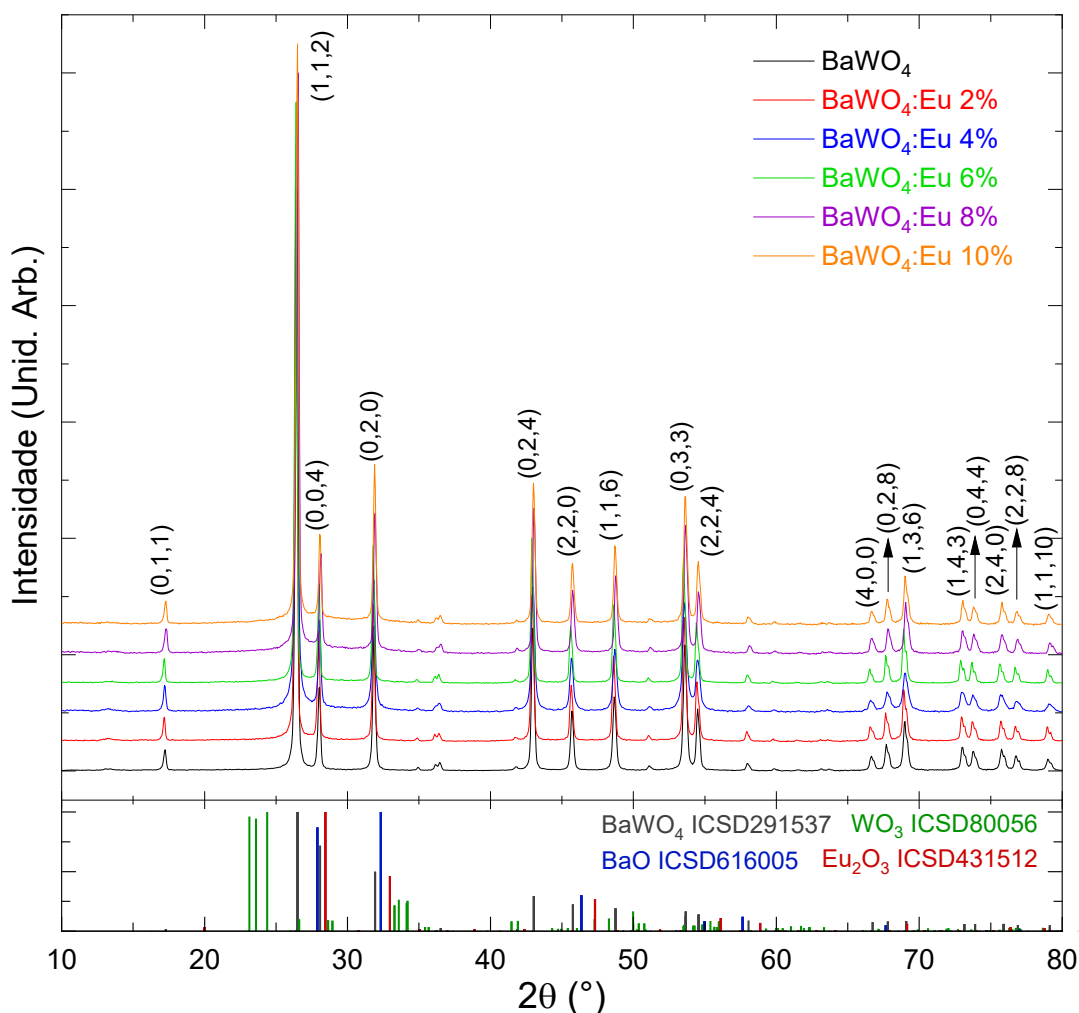
Este efeito sugere que os íons substitucionais em locais Ba^{2+} podem inibir o crescimento do cristal na direção (112), enquanto a desordem de curto alcance pode ser responsável pelo crescimento crescente na direção (004). Esta observação corrobora com a estabilidade de superfície relatada para as facetas (112) e (001) previamente estimada pelas alterações de energia de superfície relacionadas ao número de átomos descoordenados (em relação à coordenação em massa onde CN: 8) com apenas três e seis átomos de oxigênio coordenado a cada átomo de Bário nas superfícies (112) e (001), respectivamente (OLIVEIRA, 2016).

Tais fenômenos não são observados para os materiais $\text{BaWO}_4\text{:TR}^{3+}$, pois não foram identificadas alterações significativas na relação da intensidade do pico de difração. Este fator pode ser atribuído a efeitos de distorção menores da rede cristalina nesses compostos como resultado de grupos $(\text{WO}_4)^{2-}$. Estas conclusões

também são apoiadas pelos dados morfológicos apresentados nas imagens de MEV, como pode ser visto na sessão 5.2.

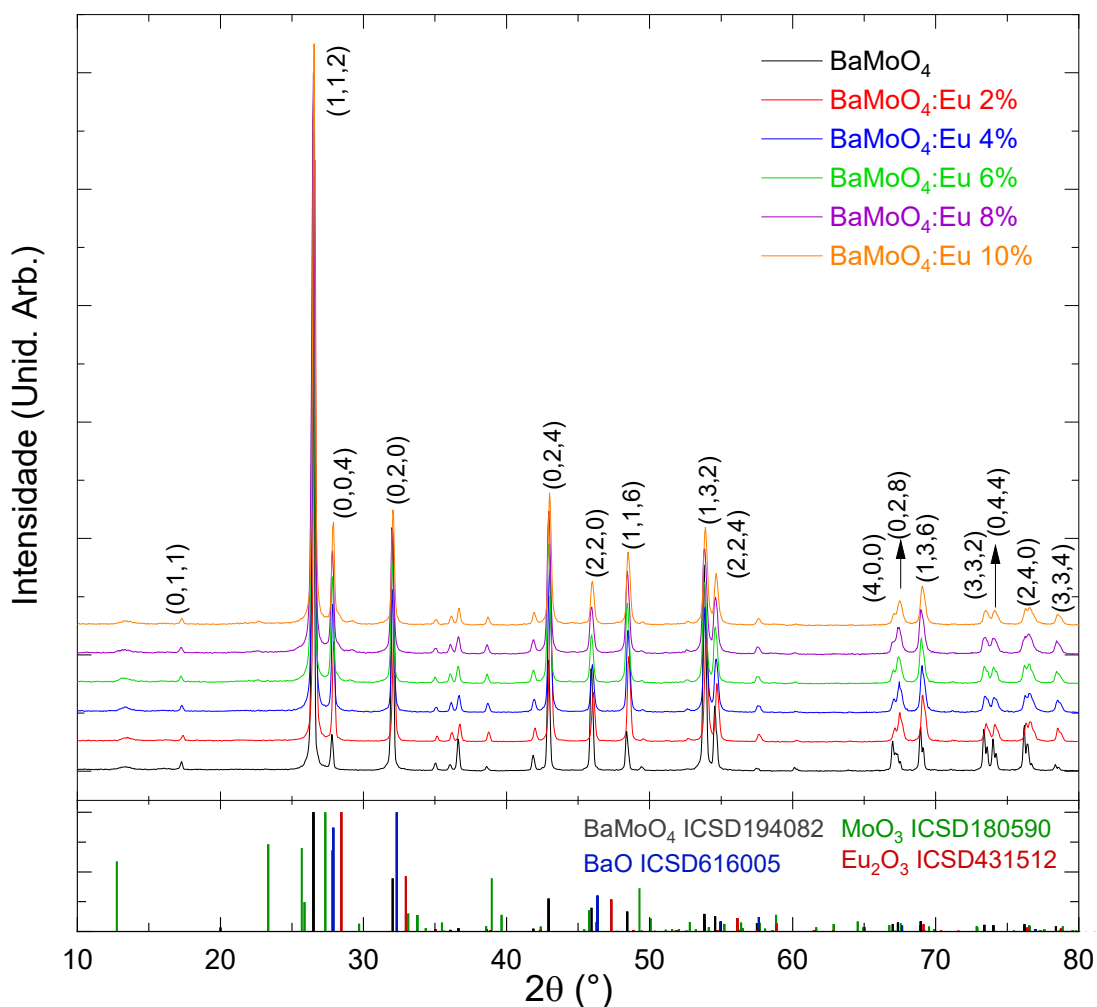
Destaca-se nos difratogramas principalmente os picos de difração referentes as fases do BaWO_4 e BaMoO_4 , não apresentando planos oriundos de outras fases, bem como, a formação de Eu_2O_3 , TbO_2 , Tb_2O_3 e Tb_4O_7 , evidenciando um grau de alta pureza cristalográfica dos materiais uma vez que não foram identificadas impurezas oriundas dos precursores. É possível salientar através desses difratogramas de raios X que o aumento das concentrações de dopagem não provocaram fases de segregação. Portanto, os dados de DRX indicam a eficiente incorporação dos íons terras raras nas matrizes assim sendo capaz de afirmar que o método de coprecipitação é eficiente na preparação de materiais com alta cristalinidade.

Figura 14. Difratogramas de raios X método do pó da matriz $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$ nas concentrações molares $x=0, 2, 4, 6, 8$ e 10% .



Fonte: O autor.

Figura 15. Difratomogramas de raios X método do pó da matriz $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ nas concentrações molares $\text{x} = 0, 2, 4, 6, 8$ e 10% .



Fonte: O autor.

5.1.1 Tamanho dos cristais

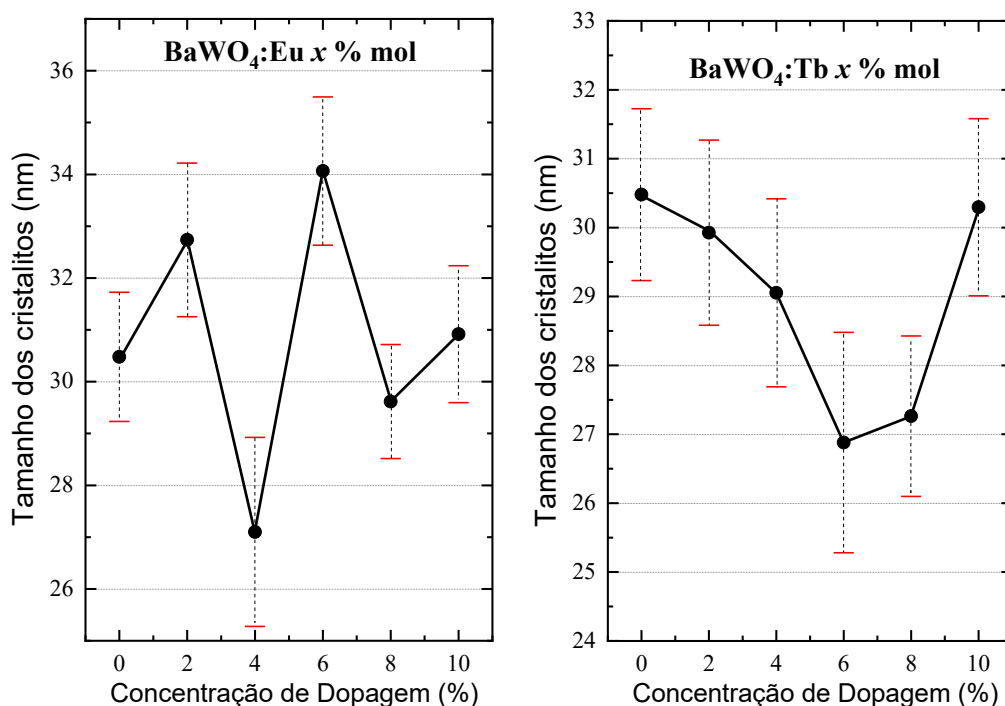
O diâmetro dos cristalitos foi calculado usando a equação de Scherrer, como descrita anteriormente. O tamanho dos picos de maior intensidade foi calculada usando como fator K o valor de 0,9 a constante λ o valor de 0,154nm como comprimento de onda dos raios X, para expressar o diâmetro em nanômetro (nm), os ângulos utilizados nos cálculos são referente à direção planar (hkl) indexados nas Figuras 14 e 15 para BaWO_4 e BaMoO_4 respectivamente, os valores calculados podem ser visto na Tabela 3 e 4 e nas Figuras 16 e 17. A fim de corrigir alargamento das reflexões atribuídas ao difratômetro foi subtraído da largura à meia altura da amostra β_s usando a largura à meia altura da reflexão do NaCl monocristalino (FWHM: 0,149; 31,7°; hkl: [2 0 0]). como referência β_r utilizando a

fórmula de correção $\beta^2 = \beta_s^2 - \beta_r^2$ (SHOEMAKER, 1996; BARROS, 2012; BARBOSA, 2018).

Tabela 3. Tamanho médio dos cristalito (nm) dos fósforos $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) obtidos pela formula de Scherrer para d_{112} .

	Matriz	2,0%	4,0%	6,0%	8,0%	10,0%
$\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	30,47	32,74	27,10	34,06	29,62	30,92
$\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$	30,47	29,92	29,05	26,87	27,26	30,29

Figura 16. Tamanho dos cristalitos (nm) dos fósforos $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+})



Fonte: O autor.

A redução do tamanho dos cristalitos para a matriz $\text{BaWO}_4:\text{xTR}^{3+}$, não se mostraram significativo no tamanho do cristalito para os compostos com o acréscimo de TR^{3+} . Para matriz $\text{BaWO}_4:\text{xTR}^{3+}$ é devida, principalmente, à distorção da matriz pelos íons TR^{3+} , que podem retardar a taxa de crescimento do cristal, gerando defeitos devido à diferença dos estados de oxidação dos íons Ba^{2+} e TR^{3+} , devendo ocorrer uma compensação de carga para manter a neutralidade do sistema. Contudo, é importante observar que a diferença entre os raios iônicos dos íons, Ba^{2+} (NC = 8) 1,42 Å, que apresenta raio cerca de 35-37% maior em relação ao íon Eu^{3+} (1,06 Å) e Tb^{3+} (1,04 Å) respectivamente, devido à essa grande diferença entre os valores de raios iônicos, é possível que os íons de TR^{3+} tenham

dificuldade de substituir o sítio do Ba^{2+} no retículo cristalino pois deve-se considerar suas dimensões menores quando comparado ao íon Ba^{2+} , não obedecendo o limite descrito pela regra de Vegard (15%) (SOUSA, 2018; SYLVAIN, 2019; MAGOMEDOV, 2020).

Vale ressaltar que tal comportamento está intrinsecamente ligado à razão de intensidade de d_{hkl} discutida anteriormente e ao alargamento de pico identificado em compostos $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$.

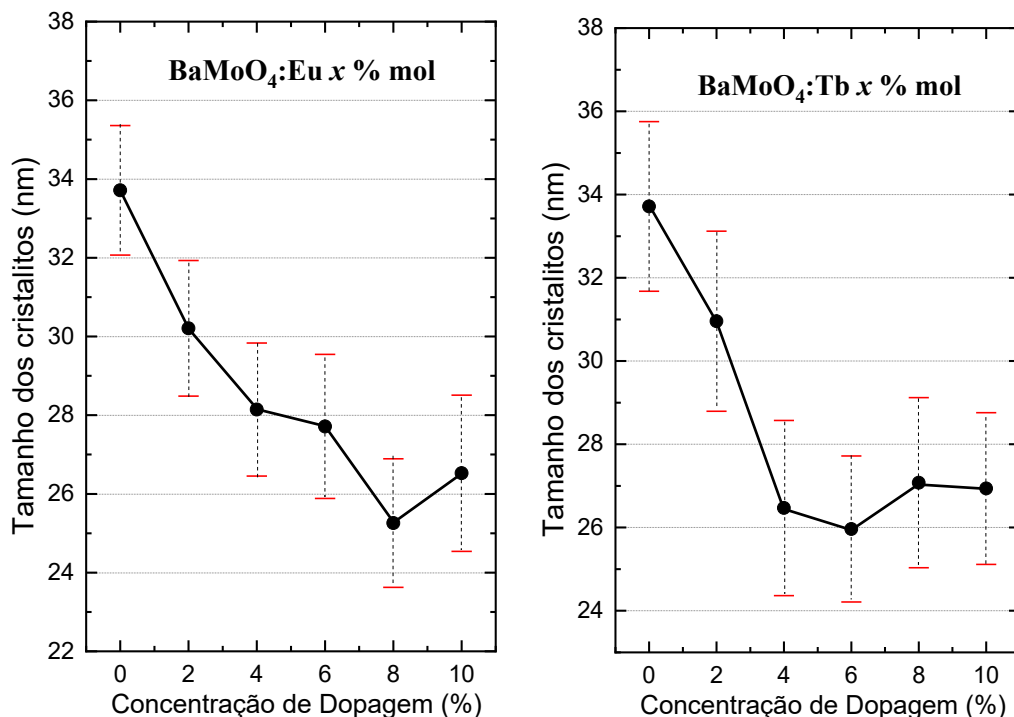
Também foi observado que no plano de maior intensidade (d_{112}) ocorre um fenômeno de sucessivo aumento e diminuição de cristalito com o acréscimo da dopagem na matriz. As concentrações que possuem as maiores variações de tamanho de cristalito em função de concentração de dopagem, são 6% para TR^{3+} para a matriz de BaWO_4 e para a matriz de BaMoO_4 as maiores variações observadas foi de 8% para Eu^{3+} e 4% para Tb^{3+} , no qual foram demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos (nm) dos fósforos $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) obtidos pela fórmula de Scherrer para d_{112} .

	Matriz	2,0%	4,0%	6,0%	8,0%	10,0%
$\text{BaMoO}_4: \text{Eu}^{3+}$	33,71	30,20	28,14	27,71	25,25	26,52
$\text{BaMoO}_4: \text{Tb}^{3+}$	33,71	30,95	26,47	25,95	27,07	26,93

Fonte: O autor.

Figura 17. Tamanho dos cristallitos (nm) dos fósforos $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+})



Fonte: O autor.

A matriz pura de BaMoO_4 o tamanho médio de cristalito diminui em função do aumento da concentração de dopagem dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

O perfil de distribuição de tamanho de cristalito é similar entre as concentrações 2 a 10%. Para essas amostras o parâmetro FWHM sofre pouca variação ao longo de toda extensão de 2θ analisada. A diferença entre essas amostras encaminha-se para a magnitude do tamanho de cristalito em si onde o parâmetro FWHM possui um valor maior para a amostra de 10%, este resultado sugere que o aumento da dopagem provoca defeitos na estrutura e reduzem os tamanhos de cristalitos em relação as outras concentrações (Tabela 4).

O material não dopado apresentou tamanho médio de cristalito em torno de 33 nm. Já o material $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, apresentou tamanho médio de cristalito em torno de 28 nm. Esta diminuição de tamanho se dá pela presença dos dopantes TR^{3+} , que podem perturbar o ambiente químico aumentando a atração entre ânions e íons. Como há a possibilidade de coordenação entre os íons TR^{3+} e os átomos de oxigênio das ligações O–Mo–O, devido à atração eletrostática entre os íons TR^{3+} que substituem o íon Ba^{2+} e os átomos de oxigênio da ligação O–Mo–O, traz uma leve distorção no grupo pontual, assim obtendo uma maior probabilidade de acomodação dos íons TR^{3+} e, conseqüentemente, menor tamanho médio de

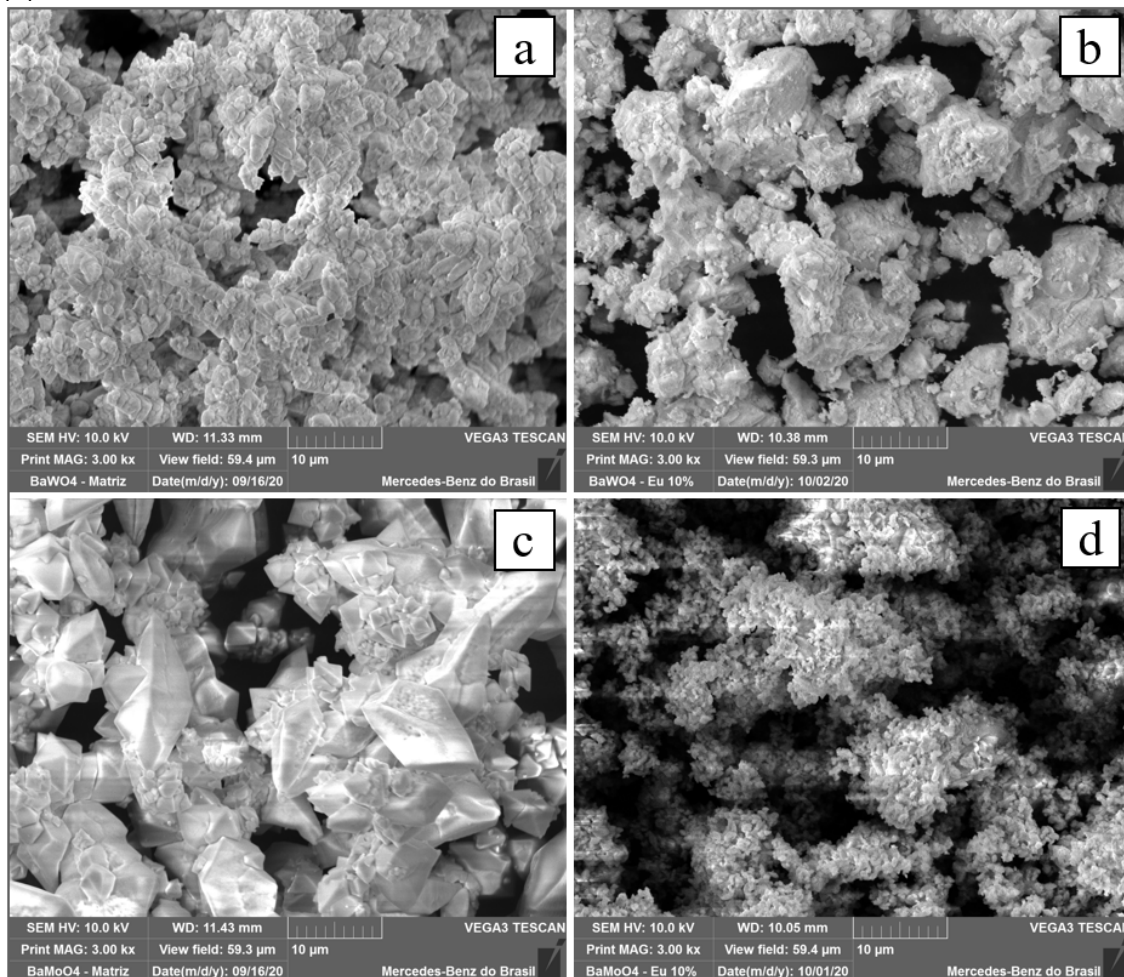
cristalito e também um aumento na microtensão do sistema. Que é visto com maior evidência no BaWO_4 , pois a microtensão do cristalito é bem maior e acaba não obedecendo a mesma linearidade de diminuição de tamanho do cristalito que é observada no sistema BaMoO_4 .

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia dispersiva de raios X

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia das partículas. Com os materiais depositados sobre o porta amostra de carbono, utilizou-se um MEV de bancada da marca Tescan modelo Vega3-XMU, foi utilizado uma potência de 10kV e alto vácuo.

Foram comparadas amostras produzidas pelo método de síntese por coprecipitação, precursores da matriz de BaWO_4 e BaMoO_4 . As micrografias expostas nas Figura 18 - 22, são referentes as amostras dos pós sintetizados pelo processo de coprecipitação.

Figura 18. Micrografia das matrizes sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra BaWO_4 1000x, (b) amostra BaWO_4 3000x (c) amostra BaMoO_4 1000x, (d) amostra BaMoO_4 3000x.

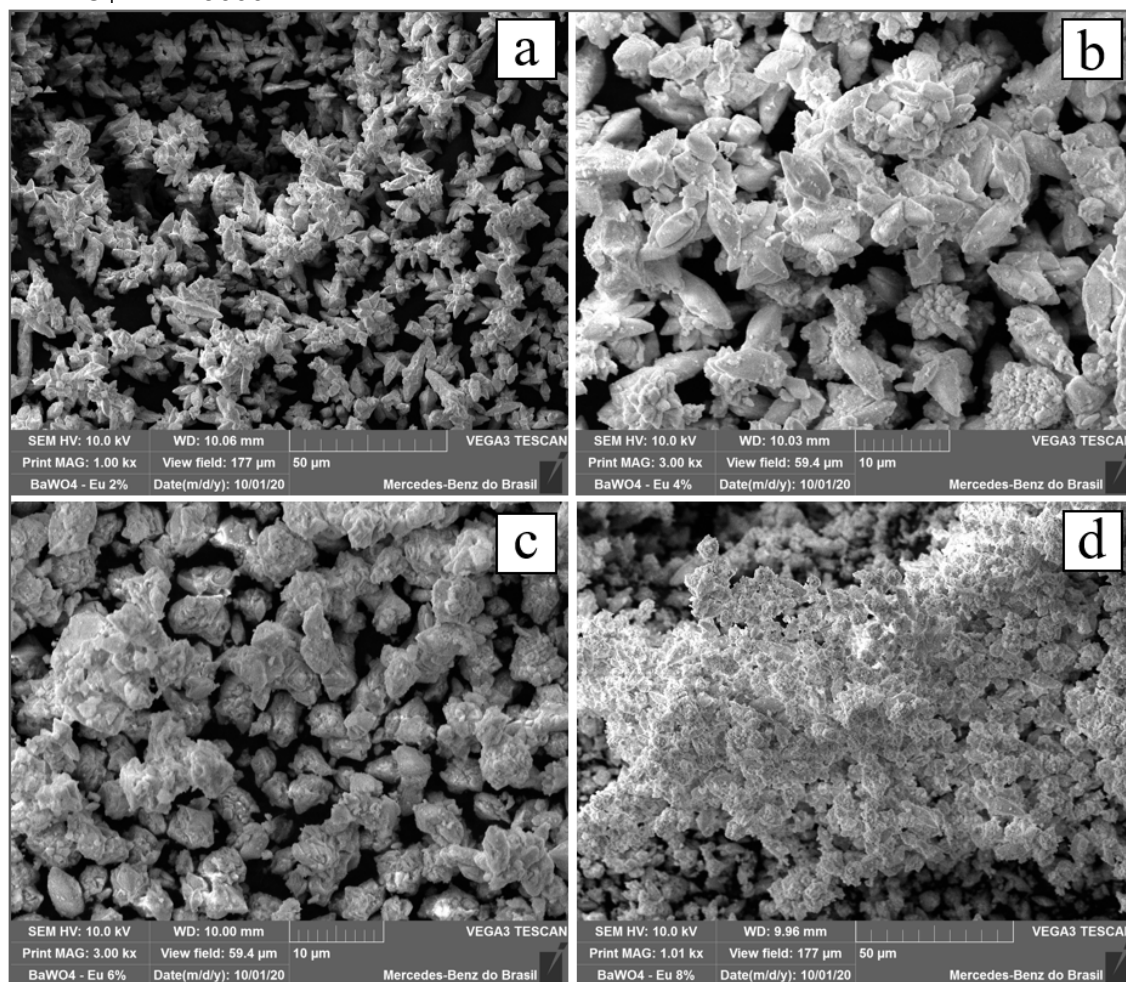


Fonte: O Autor.

As imagens da matriz BaWO_4 e BaMoO_4 sem a presença de dopante Figura 18 mostram grãos com tamanho da ordem de micrômetros. Para os compostos, diferenças significativas são observadas principalmente com a presença de pequenos agregados na superfície de partículas altamente cristalinas de material dopante, uma vez que $\text{BaWO}_4:10\%\text{TR}^{3+}$ apresenta mudanças mais significativas na superfície.

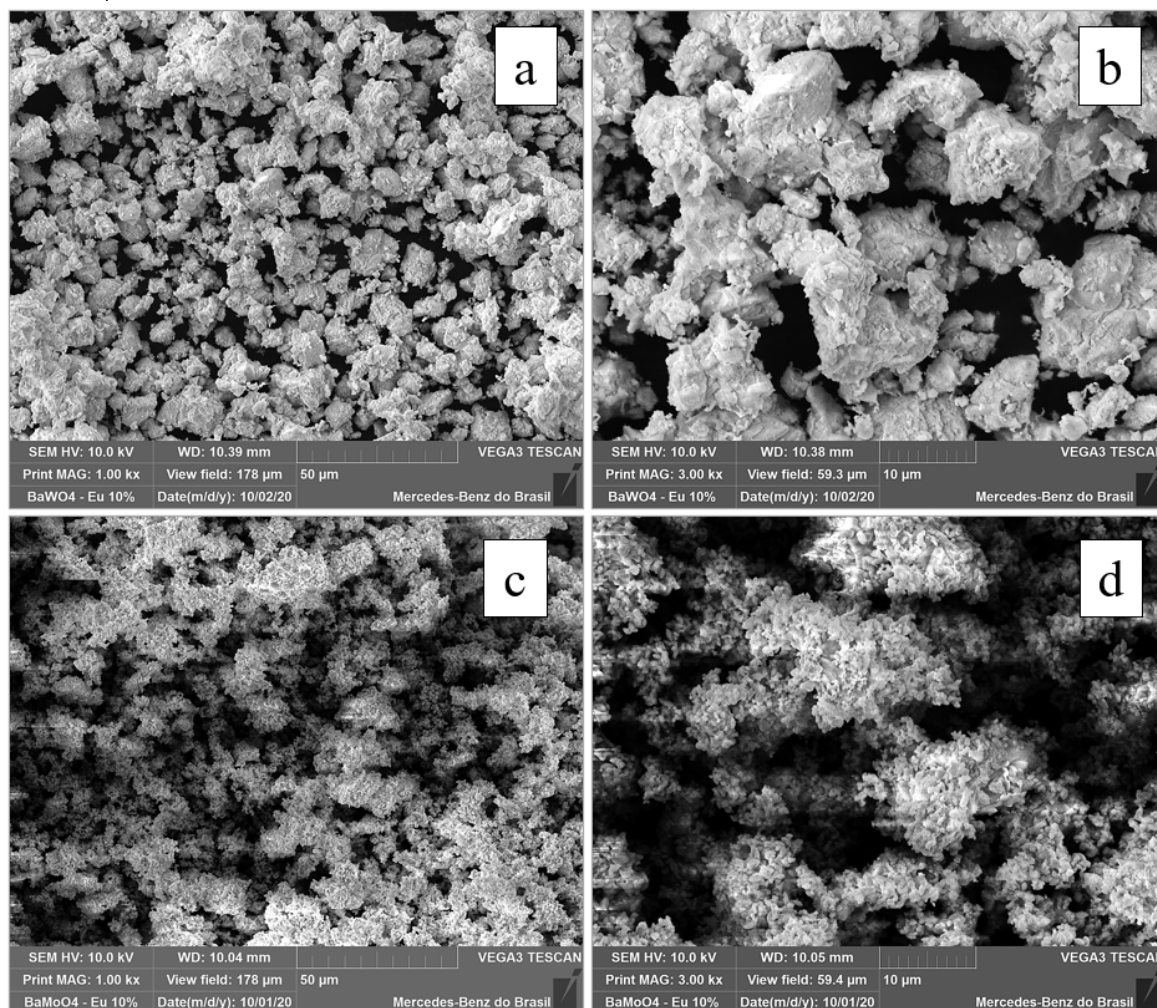
Estas diferenças mais pronunciadas entre as propriedades morfológicas podem corresponder a coordenação dos átomos de oxigênio nas camadas superiores as vacâncias resultantes, produzem espaçamento entre as camadas adjacentes, assim modificando a estabilidade das superfícies para gerar a morfologia correspondente, de mesmo modo podendo indicar pequenas alterações na banda de condução (HAZEN,1985; HU 2012; GAO, 2013; OLIVEIRA, 2016).

Figura 19. Micrografia das amostras de $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$, ($x = 2\%$) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 1000x, (b) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 3000x, (c) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 1000x, (d) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 3000x.



Fonte: O Autor.

Figura 20. Micrografia das amostras de $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$, ($\text{x} = 10\%$) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 1000x, (b) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 3000x, (c) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 1000x, (d) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 3000x.

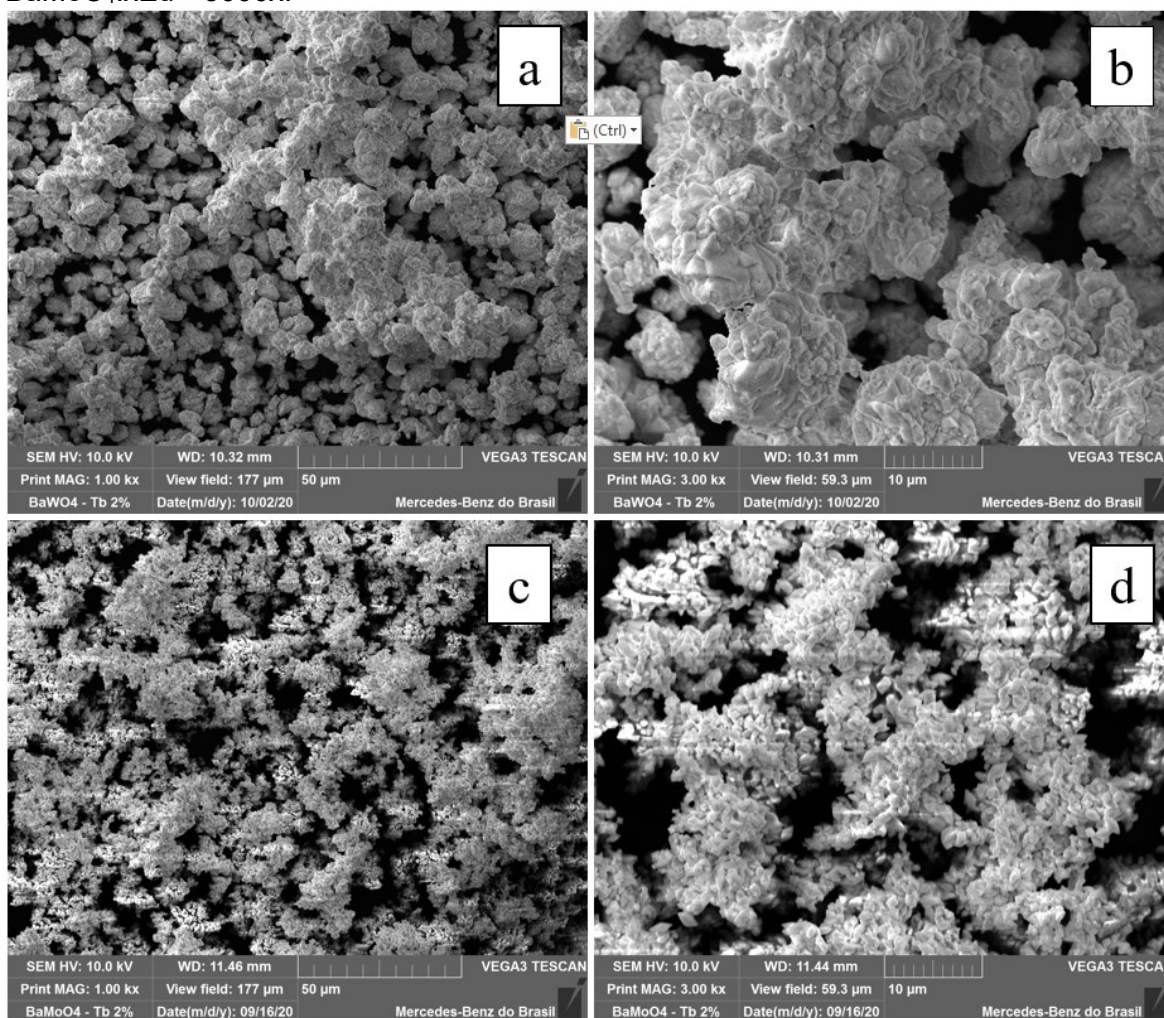


Fonte: O Autor.

As micrografias de $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$, ($\text{x} = 2\%$ e 10%), foram obtidas com os materiais depositados diretamente sobre os porta amostra de carbono Figura 19 e 20. A Figura 19 mostra morfologias inversas quando comparado com o material não dopado. Observando os compostos de $\text{BaMoO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$ (Figura 19), $\text{BaMoO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ (Figura 20) é possível inferir que o aumento da dopagem de Eu^{3+} influencia na formação dos aglomerados e alteração da estrutura. Ademais, para as amostras dopadas com íons térbio, apresentam visível diferença na forma e aglomeração das partículas. Pelo método de síntese por coprecipitação a matriz de $\text{BaMoO}_4:\text{x}\%\text{Tb}$ apresenta maior grupamento quando comparadas a matriz de $\text{BaWO}_4:\text{x}\%\text{Tb}$, e uma deformação quando comparado a

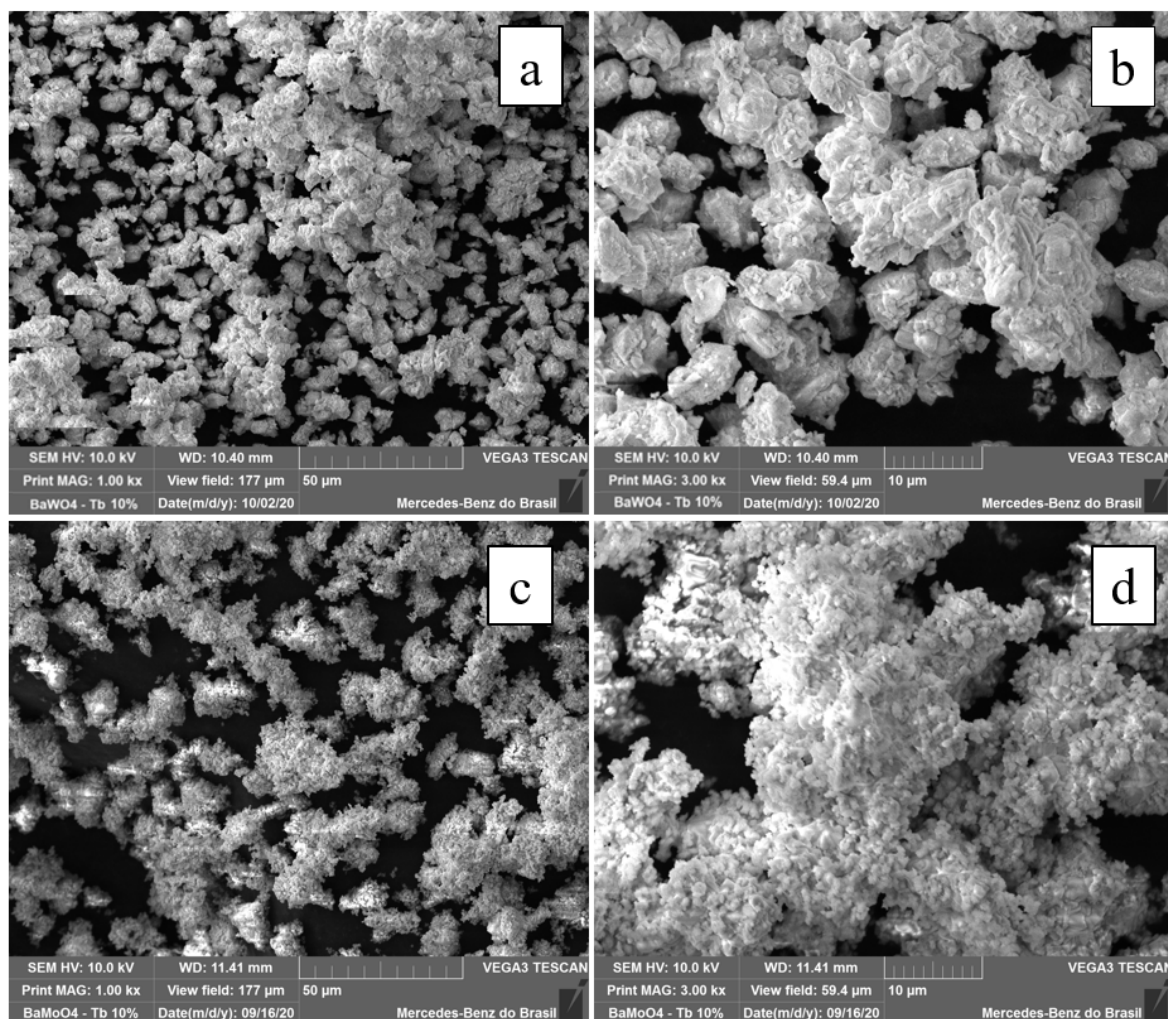
matriz sem dopagem produzindo uma partícula disforme com acréscimo de material dopante, em contra partida os materiais de $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$ apresentou pequenas alterações no formato de partícula com o aumento de concentração de Tb^{3+} , demonstrando pequenas aglomerações em sua superfície de forma heterogênea e aspectos mais compactos.

Figura 21. Micrografia das amostras de $\text{BaMoO}_4:\text{xTb}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$, ($x = 2\%$) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$ 1000x, (b) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$ 3000x, (c) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 1000x, (d) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ 3000x.



Fonte: O Autor.

Figura 22. Micrografia das amostras de $\text{BaMoO}_4:\text{xTb}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$, ($\text{x} = 10\%$) sintetizada por coprecipitação com aumento de 1000x e 3000x. (a) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xTb}^{3+}$ 1000x, (b) amostra $\text{BaMoO}_4:\text{xTb}^{3+}$ 3000x, (c) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$ 1000x, (d) amostra $\text{BaWO}_4:\text{xTb}^{3+}$ 3000x.



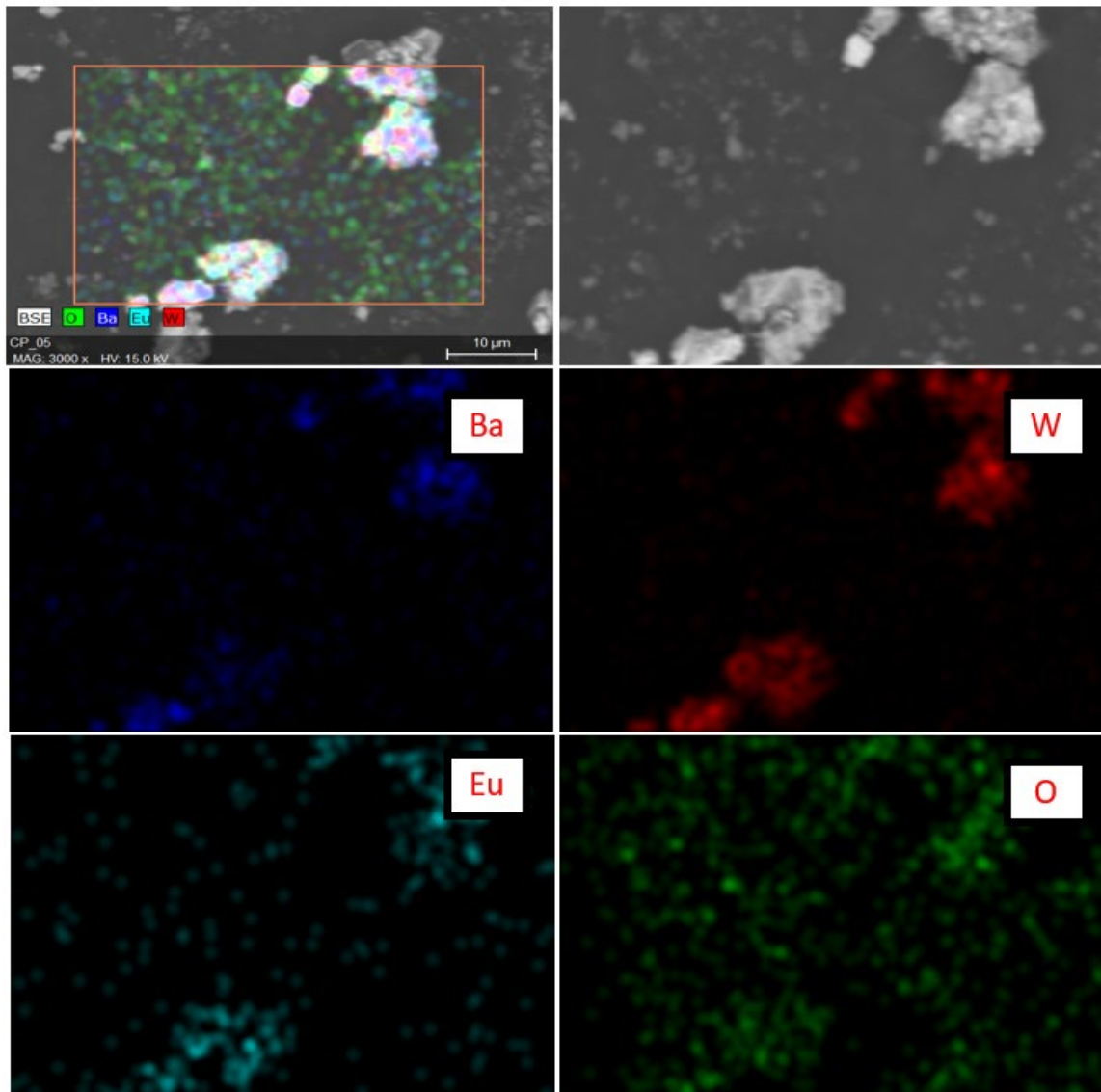
Fonte: O Autor.

De acordo com os mapas de distribuição elementar Figuras 23 e 24 foi possível determinar de forma semiquantitativa a composição da matriz hospedeira e a distribuição dos íons dopantes através de sua emissão de raios X característicos. Os mapas obtidos através das imagens de MEV representaram de maneira geral, a composição característica das matrizes BaMoO_4 e BaWO_4 , em que é visto que os íons dopantes (Eu^{3+} e Tb^{3+}) incorporados projetam uma distribuição homogênea por todo o material, também pode-se observar que há maior incidência de íons Ba^{2+} em relação ao o dopante, isto se justifica por conta da matriz com dopagem de 10% (em mol) de íon TR^{3+} , e os elementos molibdênio, tungstênio e oxigênio estão visualmente em quantidade predominante, uma vez

que fazem parte dos ânions $(\text{MoO}_4)^{2-}$ $(\text{WO}_4)^{2-}$. O mesmo efeito é observado no material $\text{BaWO}_4:10\%\text{Tb}^{3+}$. Mesmo com baixa dopagem, é possível observar a dispersão de íons Tb^{3+} e Eu^{3+} .

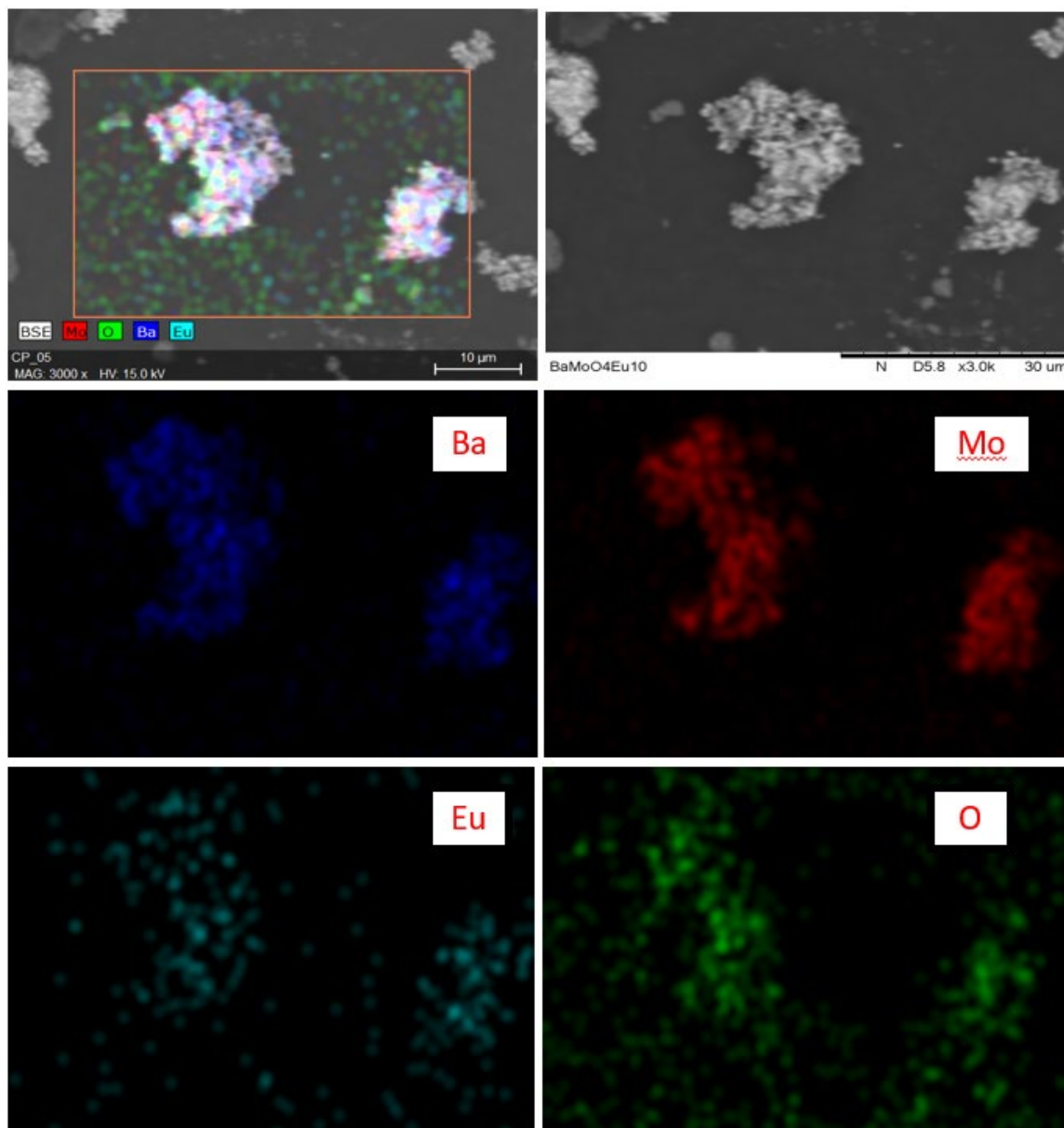
Espectros de emissão de raios-X característicos para $\text{BaWO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ (apêndice Figura 60) mostraram principalmente as linhas W ($M_{\alpha 1}$) e Mo ($L_{\alpha 1}$) intensas ao longo da emissão O ($K_{\alpha 1}$) característica, como o sinal Ba ($L_{\alpha 2}$; $L_{\beta 1}$) registrado é significativamente menor. Ainda assim, uma linha de emissão fraca de W ($L_{\alpha 1}$) em $\text{BaWO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ e uma pequena quantidade de impurezas Sn ($L_{\beta 1}$) em $\text{BaMoO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$, também foram observadas, das quais podem ter sido originadas por contaminação experimental. Além disso, as linhas de emissão típicas de Eu na região de 5,8-7,5 keV não foram identificadas nos espectros de emissão, devido ao baixo sinal relativo coletado, visto do forte ruído de fundo da radiação bremsstrahlung.

Figura 23. Mapas de EDS adquiridos sob 15 keV para o material $\text{BaWO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$, indicando a distribuição elementar de Ba, W, O, Eu.



Fonte: O Autor.

Figura 24. Mapas de EDS adquiridos sob 15 keV para o material $\text{BaMoO}_4:10\%\text{Eu}^{3+}$, indicando a distribuição elementar de Ba, Mo, O, Eu.

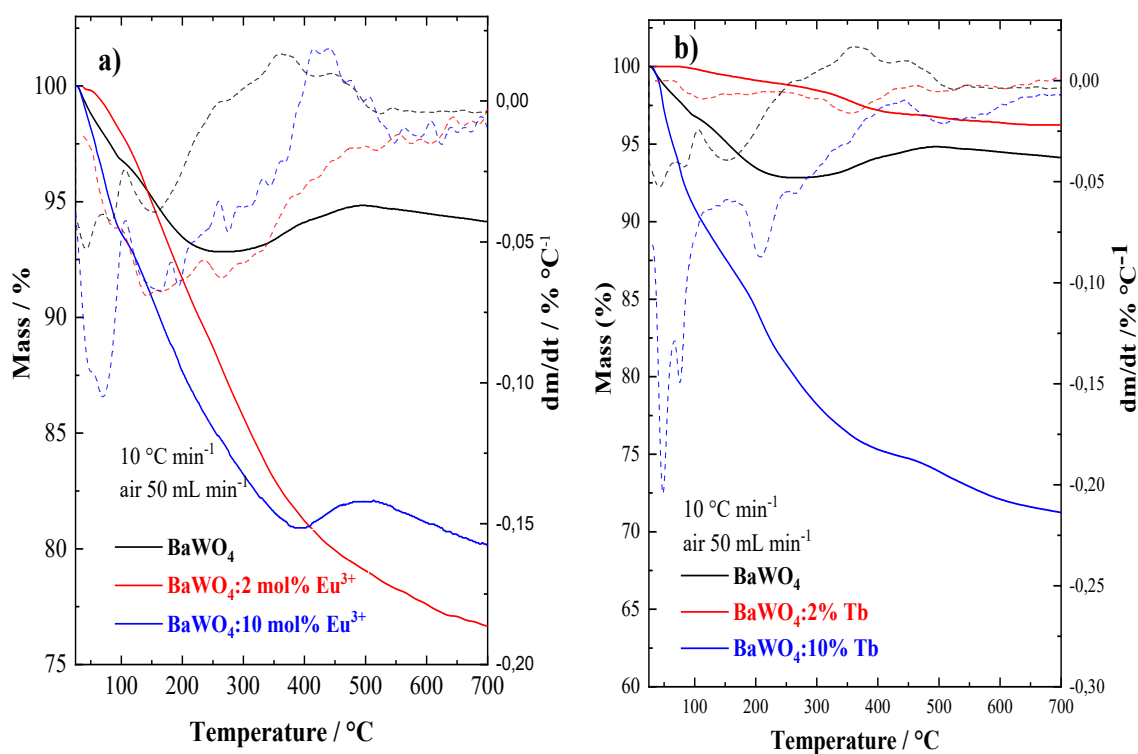


Fonte: O Autor.

5.3 Análise Térmica

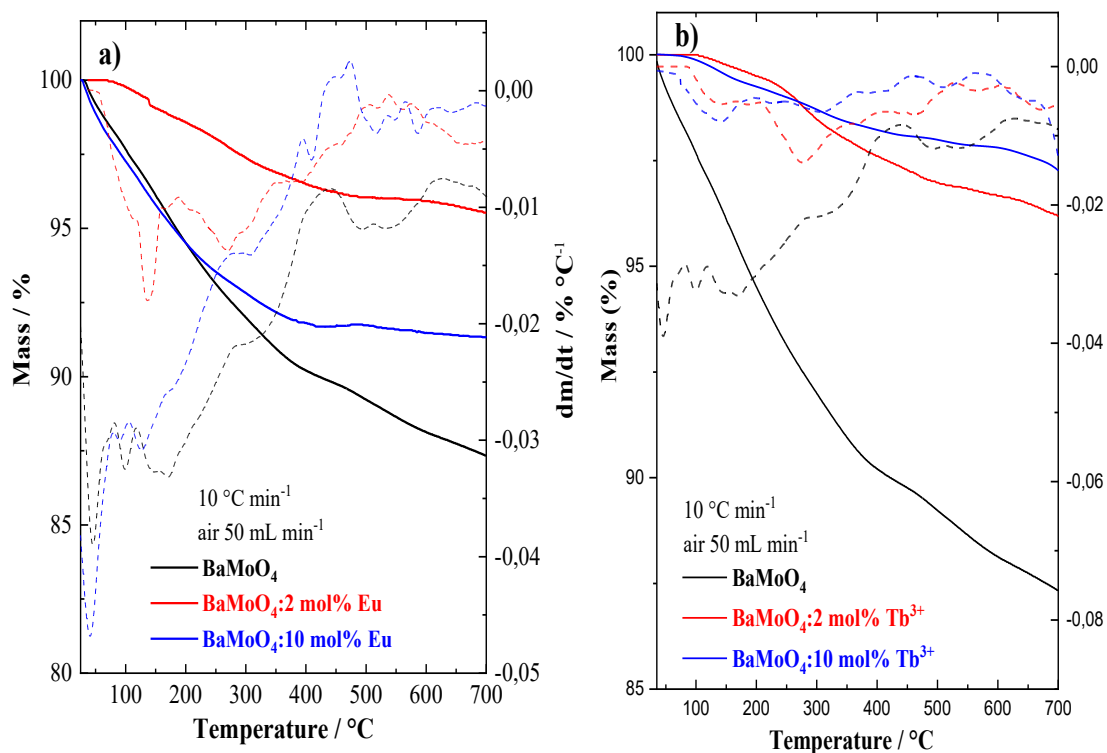
As curvas de TG/DTG obtidas pelo ensaio de termogravimetria para os materiais estudados são apresentadas nas Figuras 25 e 26 e seus dados térmicos estão listados nas Tabelas 5 e 6.

Figura 25. Curvas TG/DTG de $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% TR}^{3+}$, obtidas em atmosfera 50 mL min^{-1} de ar ($80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$), sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: O Autor

Figura 26. Curvas TG/DTG de $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% TR}^{3+}$, obtidas em atmosfera 50 mL min^{-1} de ar ($80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$), sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: O Autor

As curvas obtidas em uma análise termogravimétrica através do método dinâmico, onde a variação na massa da amostra é registrada em função da temperatura quando um programa pré-determinado é responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura preferencialmente a uma velocidade constante, podem ser utilizadas na obtenção de dados para fins quantitativos. Em compostos de coordenação, por exemplo, pode-se estimar a quantidade de ligante que é liberado em uma determinada etapa e também o resíduo procedente dessa etapa. Esses dados podem ser determinados com o auxílio da primeira derivada da curva TG, a DTG. A curva DTG fornece a perda de massa sofrida pelas amostras proporcionais às áreas de picos. Além disso, através da curva DTG, pode-se obter uma melhor visualização do início e do término de um processo de decomposição térmica, bem como ter uma informação com maior exatidão sobre o ponto de perda de águas – de hidratação e/ou coordenação – e assim determinar o número de mols de H_2O que constitui o material (SILVA, 2007; ARRUDA, 2019; PRASAD, 2020).

O comportamento térmico das amostras analisadas é semelhante, diferenciando-se ligeiramente na região onde os eventos estão centrados nas perdas de massas. De forma geral, na faixa de temperatura entre 30 e 300 °C, observa-se eventos de perda de massa entre 3,0% e 20,0%, de acordo com cada amostra. Tais eventos são atribuídos à saída de água de hidratação, que seja água adsorvida e/ou combustão de impurezas do material. Entre 300 e 700 °C, observa-se a estabilidade térmica da amostra. É possível notar que para as amostras de $BaWO_4:xEu^{3+}$, ocorreu uma perda expressiva de massa, no qual possivelmente esta perda se deve a fenômenos químicos e físicos. Ademais as amostras não mostraram perda significativa de massa (EGHBALI; 2018, ARRUDA, 2019).

Tabela 5. Eventos de variação de massa (Δm) para as faixas de temperatura (ΔT) observadas através das curvas TG e DTG dos materiais sintetizados na matriz de BaWO_4 .

Amostra	ΔT (°C)	Δm (%)
BaWO_4	30–106	-3,4
	106–272	-3,9
	272–494	2,0
	494–700	-1,5
BaWO_4:2 mol% Eu^{3+}	37–100	-2,1
	100–233	-8,3
	233–700	-13,0
BaWO_4:10 mol% Eu^{3+}	35–105	-6,6
	105–259	-8,5
	259–393	-4,0
	393–510	1,2
	510–700	-1,9
BaWO_4:2 mol% Tb^{3+}	35–145	-0,5
	145–212	-0,4
	212–462	-2,1
	462–547	-0,4
	547–681	-0,3
	681–700	0,1
BaWO_4:10 mol% Tb^{3+}	30–65	-5,2
	65–150	-7,2
	150–251	-6,9
	251–445	-5,9
	445–700	-4,65

Fonte: O autor.

Tabela 6. Eventos de variação de massa (Δm) para as faixas de temperatura (ΔT) observadas através das curvas TG e DTG dos materiais sintetizados na matriz de BaMoO_4 .

Amostra	ΔT (°C)	Δm (%)
BaMoO_4	30–83	-1,8
	83–120	-1,2
	120–442	-7,3
	442–618	-1,9
	618–700	-1,7
BaMoO_4:2 mol% Eu^{3+}	35–186	-1,3
	186–347	-1,8
	347–538	-0,9
	538–700	-0,5
BaMoO_4:10 mol% Eu^{3+}	30–105	-2,9
	105–277	-3,9
	277–432	-1,5
	432–484	0,2
	484–609	-0,3
	609–700	-0,8
BaMoO_4:2 mol% Tb^{3+}	35–208	-0,5
	208–350	-1,5
	350–527	-1,1
	527–700	-0,7
BaMoO_4:10 mol% Tb^{3+}	30–195	-0,7
	195–365	-0,9
	365–455	-0,3
	455–559	-0,2
	559–661	-0,3
	661–700	-1,4

Fonte: O autor.

Desta forma pode-se observar para a matriz de BaWO_4 que com o aumento da concentração de íons TR^{3+} houve um aumento de perda de massa, no qual a amostra de BaWO_4 :2 mol% Eu^{3+} foi a que teve maior perda de massa total, de 23,4%, enquanto para as amostras de BaWO_4 :2 mol% Tb^{3+} foi a que houve menor perda de massa total, de 3,8%. Em relação as demais a matriz possui uma perda de 10,8%, BaWO_4 :10 mol% Eu^{3+} de 22,2% e BaWO_4 :10 mol% Tb^{3+} de 29,9%. Para a matriz de BaMoO_4 dopados com íons Eu^{3+} observou-se uma redução na perda de massa total para os materiais dopados, no qual a matriz teve 13,9% de perda, BaMoO_4 :2 mol% Eu^{3+} de 4,5%, BaMoO_4 :10 mol% Eu^{3+} de 9,2%, para os o material dopando com íon Tb^{3+} teve uma redução similar de aproximadamente 3,8%. Ademais as perdas de massas estão associadas a água adsorvida no material, todavia todas as curvas deverão ser profundamente analisadas utilizando análise DSC.

5.4 Medidas de Refletância na Região do UV-Vis

Os molibdatos e tungstatos têm uma absorção óptica caracterizada por transições eletrônicas diretas ocorrendo do topo da banda de valência para a banda de condução. Devido ao aumento da concentração de dopante na matriz espera-se que ocorra alterações no band gap em função da possível diminuição do tamanho de partícula por conta do aumento do grau de ordem e desordem estrutural dos materiais a uma distância média (GÜNZLER, 2001; CAVALCANTE et al, 2012; MISHRA, 2018).

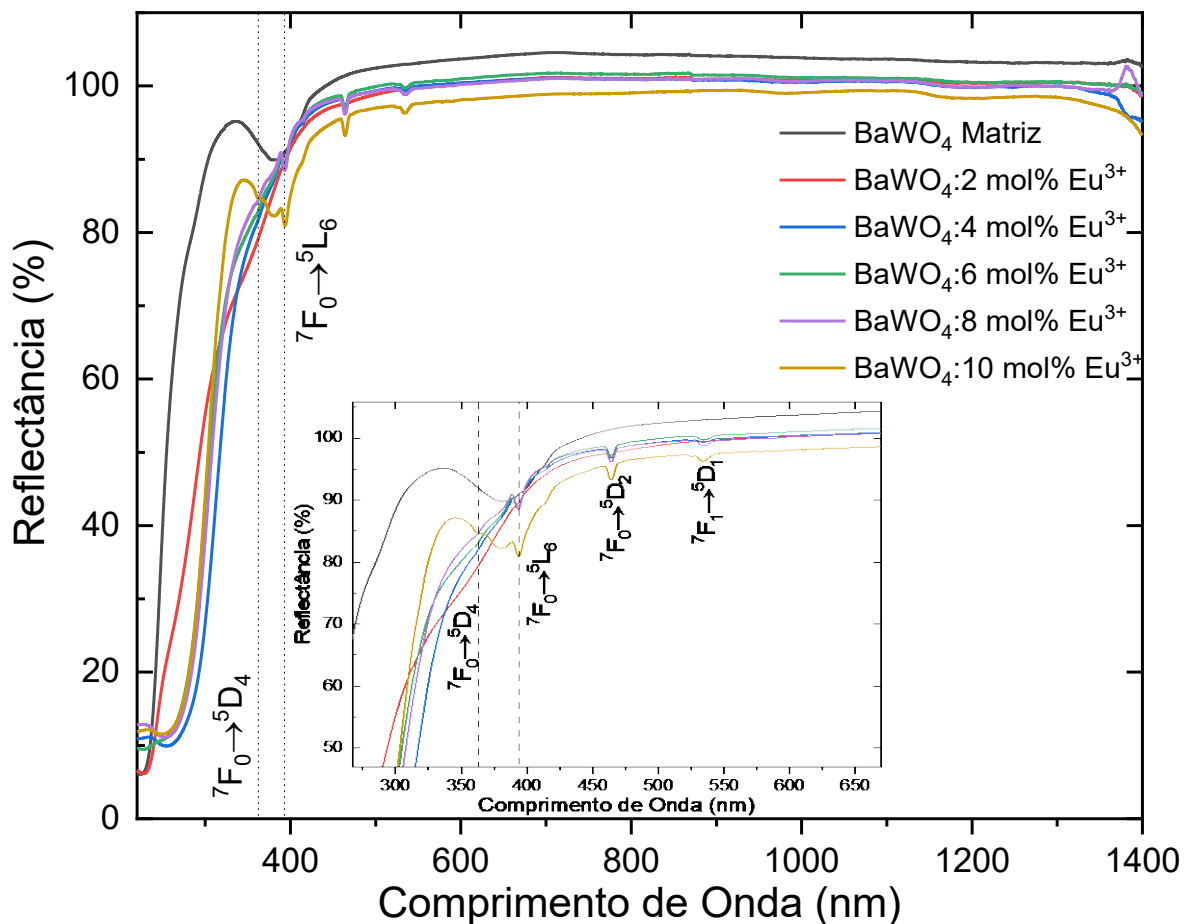
As medidas de UV-Vis foram realizadas no modo de refletância difusa e o gap de energia da banda de condução para banda de valência (E_{gap}) foi estimado pelo método proposto por Kubelka e Munk. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 27- 40 e listados nas tabelas 7 e 8 (KUBELKA, 1931; MORALES et al, 2007; SADIQ, 2015).

Em relação aos espectros de refletância difusa Figuras 27 e 28, de forma geral, pode-se observar que os materiais possuem absorção intrínseca referente à energia de band gap da matriz hospedeira na região do ultravioleta, os perfis espectrais são similares, caracterizados por bandas largas e intensas na faixa de 250 a 300nm atribuída à banda de transferência de carga LMCT, e também são observadas nestes espectros bandas finas, atribuídas as transições 4f-4f, dos íons lantanídeos, que são localizados nas regiões próximas do visível e do ultravioleta.

Embora algum deslocamento espectral possa ser observado na região do UV Figura 27, os compostos estudados exibiram apenas pequenas variações em sua energia de gap de banda, pois $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\%Eu}^{3+}$ materiais apresentaram dois comportamentos distintos onde para $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Eu}^{3+}$ ($x = 0$ e 2), valores maiores de E_g são encontrados (em torno de 5,1 eV), devido ao $\text{VB} \rightarrow \text{CB}$ predominante permitido transições eletrônicas diretas, enquanto para $x = 4-10$, a sobreposição de bandas largas de LMCT de alta intensidade altera $F(R_\infty)$ para cerca de 4,3 eV. Este efeito pode ser explicado devido à forte sobreposição das contribuições $\text{O} \rightarrow \text{W}^{6+}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, diminuindo ainda mais os valores E_g calculados obtidos por este método. Ainda assim, é interessante notar que no material $\text{BaWO}_4:2 \text{ mol\%Eu}^{3+}$, os estados $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ LMCT começam a aparecer mesmo com a transição de gap óptico sendo predominante. Além disso, os valores de E_g encontrados para $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$ exibiram pouca variação com o aumento da

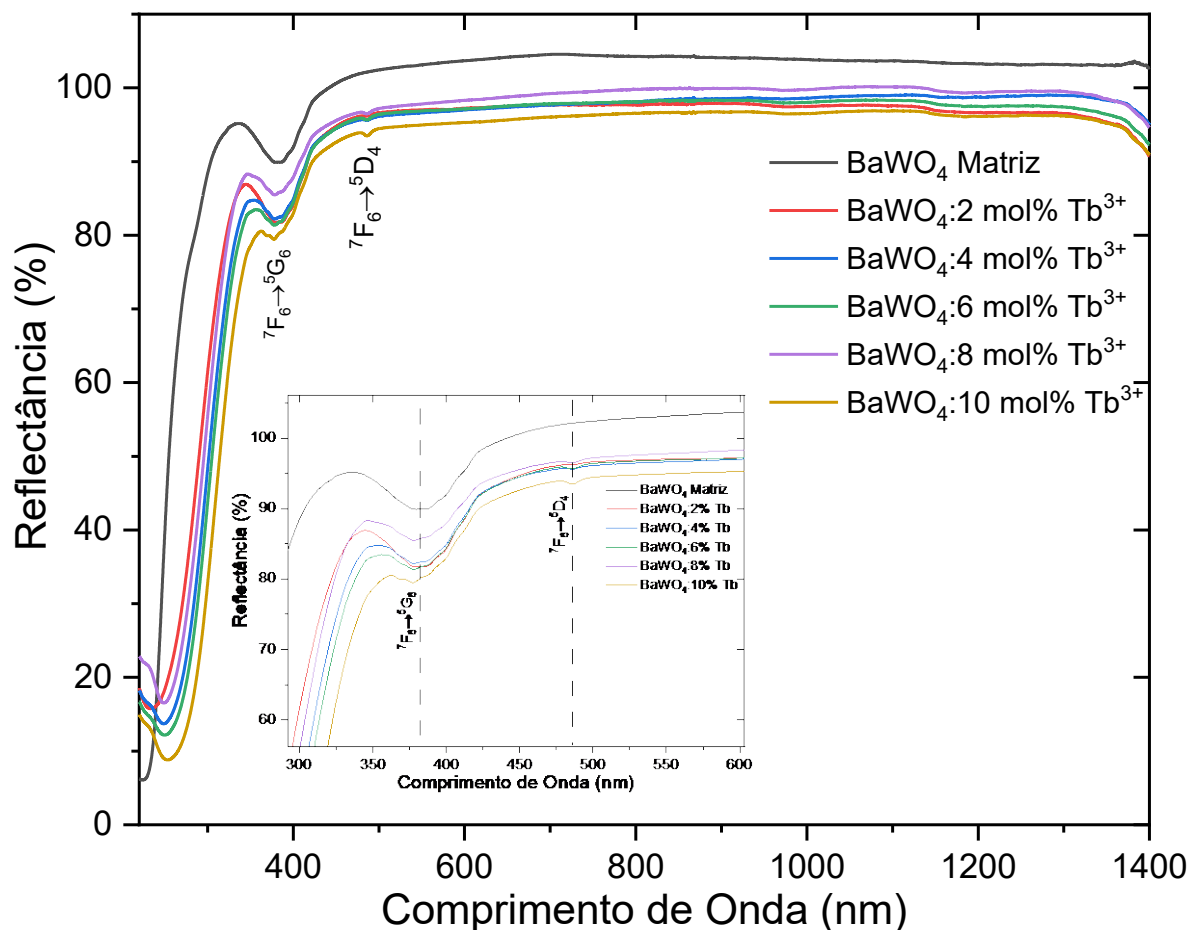
dopagem de Tb, pois as transições de gap óptico direto e os estados LMCT estão dentro da mesma região espectral para esses compostos.

Figura 27. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1400-220 nm matriz BaWO₄:Eu³⁺ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.



Fonte: O autor.

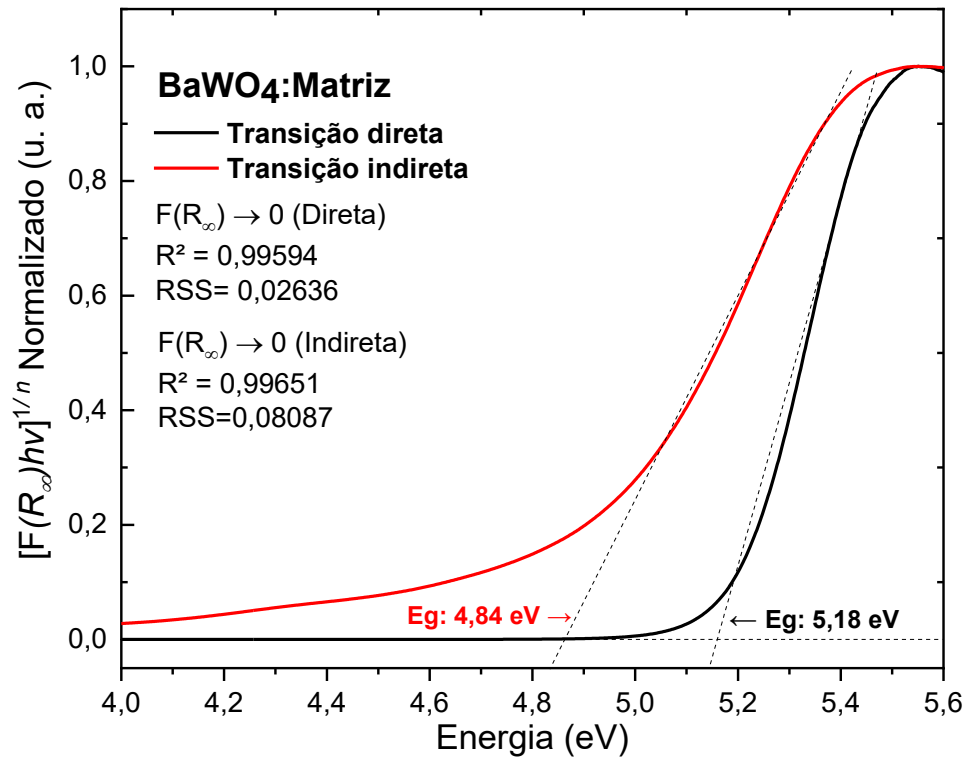
Figura 28. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1400-220 nm matriz $\text{BaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.



Fonte: O autor.

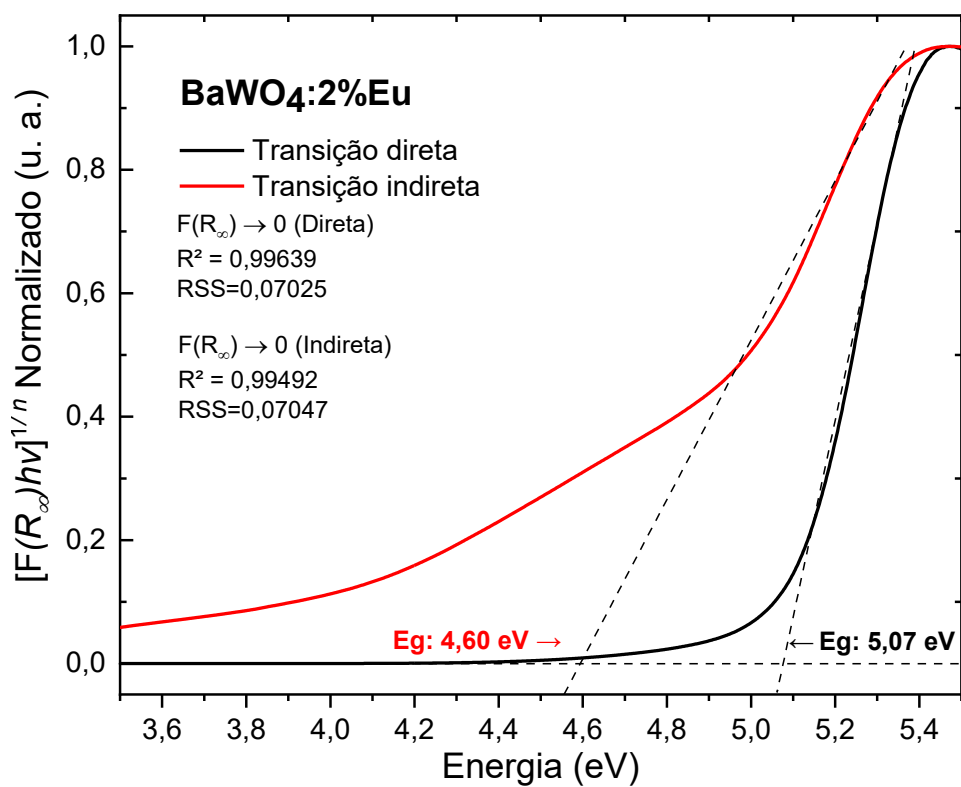
Nas Figura 27 e 28 é possível também observar a atribuição das bandas de absorção características das transições intraconfiguracionais dos íons TR^{3+} neste composto. Nota-se que, com o aumento da porcentagem de íons TR^{3+} , a intensidade das bandas de absorção características desses íons aumenta, podendo indicar que as amostras realmente possuem diferentes quantidades de íons TR^{3+} em sua composição. Os compostos do íon Tb^{3+} Figura 28, apresentam bandas atribuídas às transições $5D_4 \rightarrow 7F_6$, desta maneira nota-se que, com o aumento da porcentagem de íons Tb^{3+} , a intensidade das bandas de absorção características desse íon também aumenta. Assim, essa técnica possibilita diferenciar os compostos em relação às diferentes proporções dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} presentes (CARNALL et al., 1989; BINNEMANS, 2015).

Figura 29. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para matriz BaWO₄



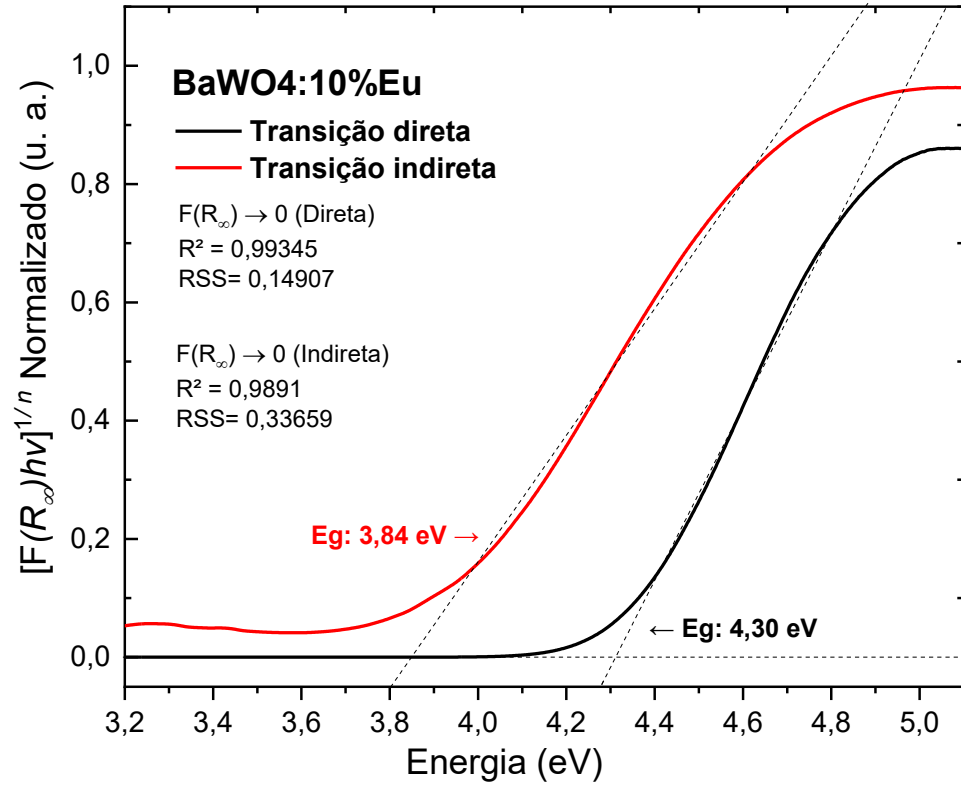
Fonte: O autor.

Figura 30. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO₄:2%Eu.



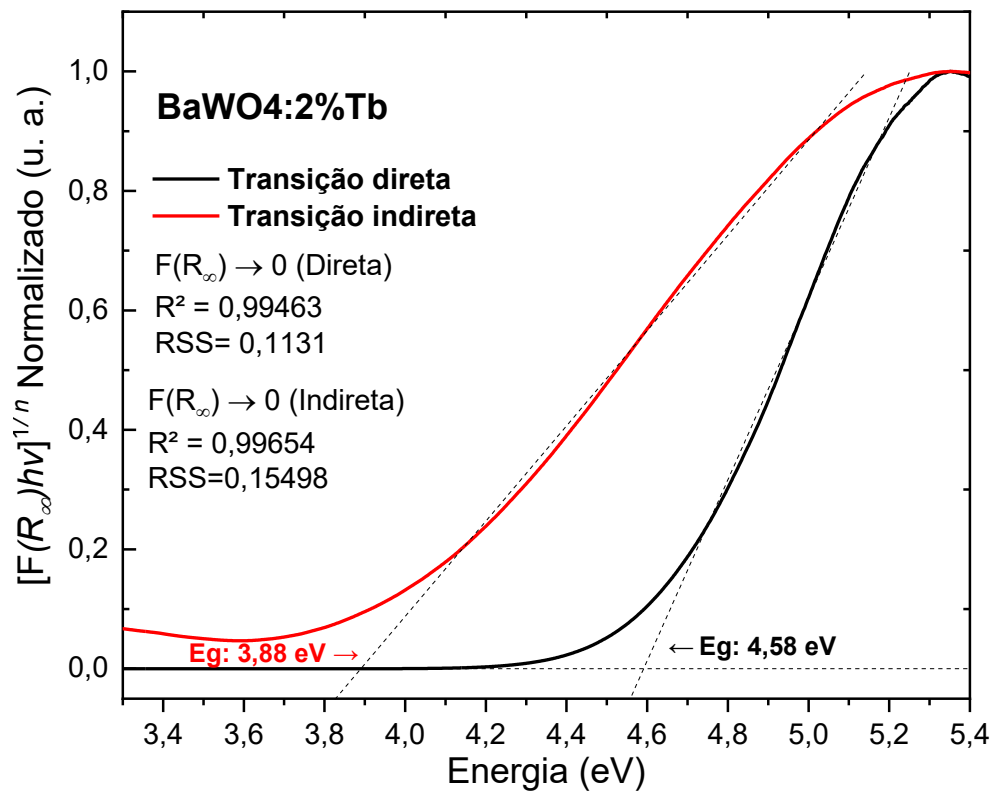
Fonte: O autor.

Figura 31. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO₄:10%Eu.

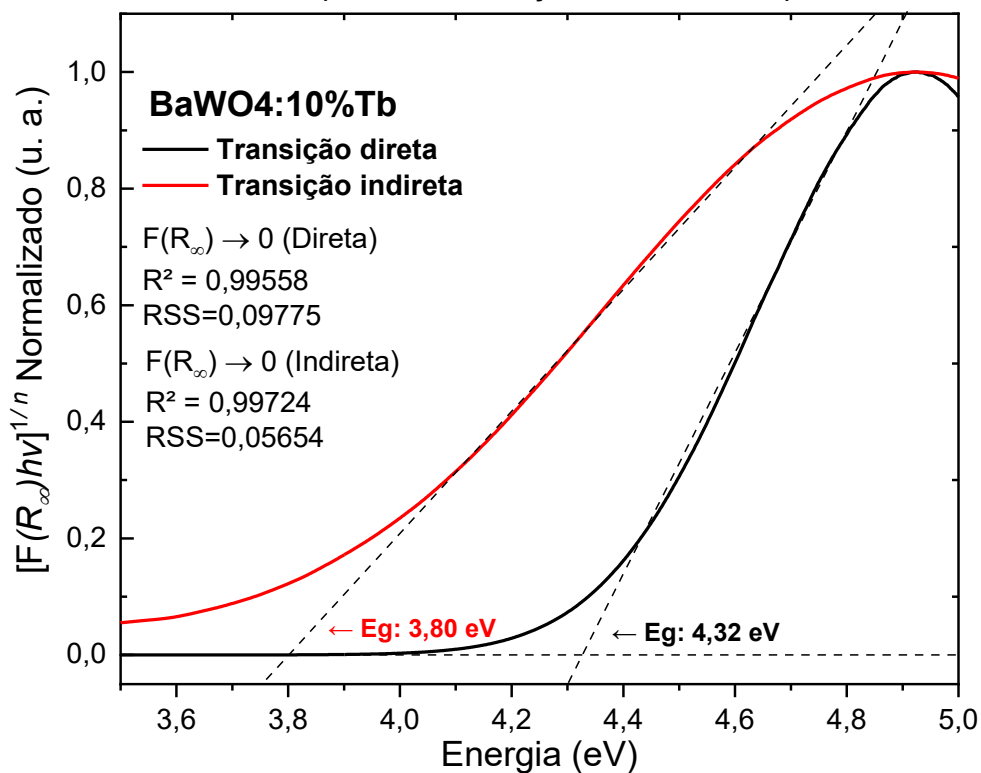


Fonte: O autor.

Figura 32. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO₄:2%Tb.



Fonte: O autor.

Figura 33. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaWO₄:10%Tb.

Fonte: O autor.

Tabela 7. Energia do band gap obtidos para matriz de BaWO₄.

Amostras	Forma	E_{gap} (eV)
BaWO ₄ : Matriz	pó	5,18
BaWO ₄ : 2%Eu ³⁺	pó	5,07
BaWO ₄ : 4%Eu ³⁺	pó	4,17
BaWO ₄ : 6%Eu ³⁺	pó	4,33
BaWO ₄ : 8%Eu ³⁺	pó	4,26
BaWO ₄ : 10%Eu ³⁺	pó	4,30
BaWO ₄ : 2%Tb ³⁺	pó	4,58
BaWO ₄ : 4%Tb ³⁺	pó	4,40
BaWO ₄ : 6%Tb ³⁺	pó	4,37
BaWO ₄ : 8%Tb ³⁺	pó	4,44
BaWO ₄ : 10%Tb ³⁺	pó	4,32

Fonte: O autor.

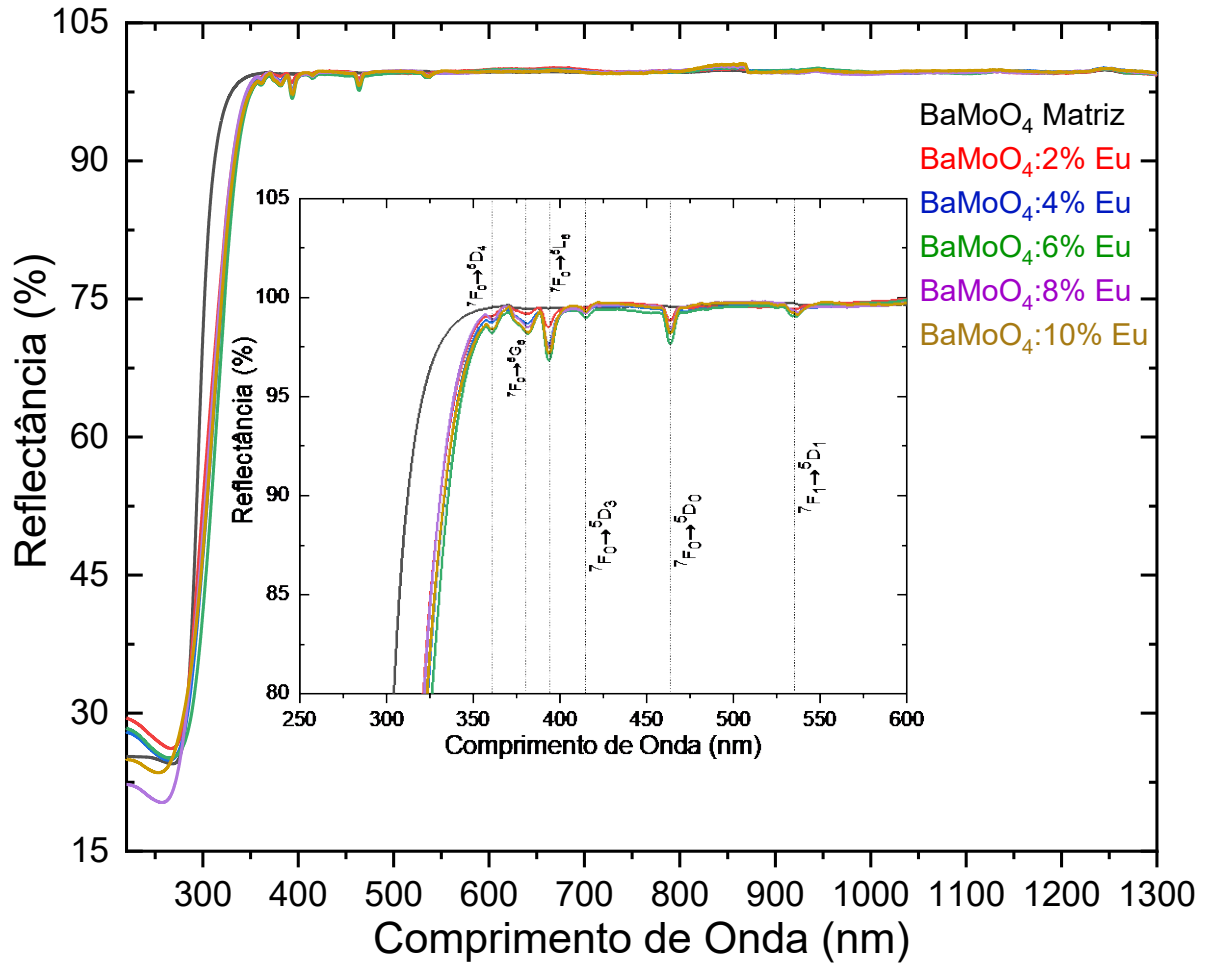
A Tabela 7 mostra as energias do band gap calculadas das amostras BaWO₄ dopadas com Eu³⁺ e Tb³⁺. Os valores de E_{gap} foram obtidos de 5,18 até 4,30 e 4,58 até 4,32 eV para BaWO₄:x mol%Eu³⁺, BaWO₄:x mol%Tb³⁺ preparados pelo método

de coprecipitação respectivamente. Esses valores estão próximos aos relatados na literatura. O valor da energia de absorção também foi encontrado para todas as amostras. Observa-se que de forma geral a energia de borda de absorção diminui conforme se aumenta a quantidade de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} presentes nas matrizes. Esse comportamento é justificado pelo surgimento da banda de transferência de carga ao se incorporar íons TR^{3+} (KUBELKA, 1931; TRANQUILIN, 2009; SCZANCOSKI et al, 2010; MUNIZ, 2016).

As diferenças nos valores E_{gap} dos materiais estudados neste trabalho e os valores observados na literatura pode estar relacionado ao método de síntese e concentração dos dopantes. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e nas distâncias de ligação, capazes de promover a formação de estados intermediários de energia no intervalo de banda (LONGO et al, 2011; MISHRA, 2018; LOVISA, 2019).

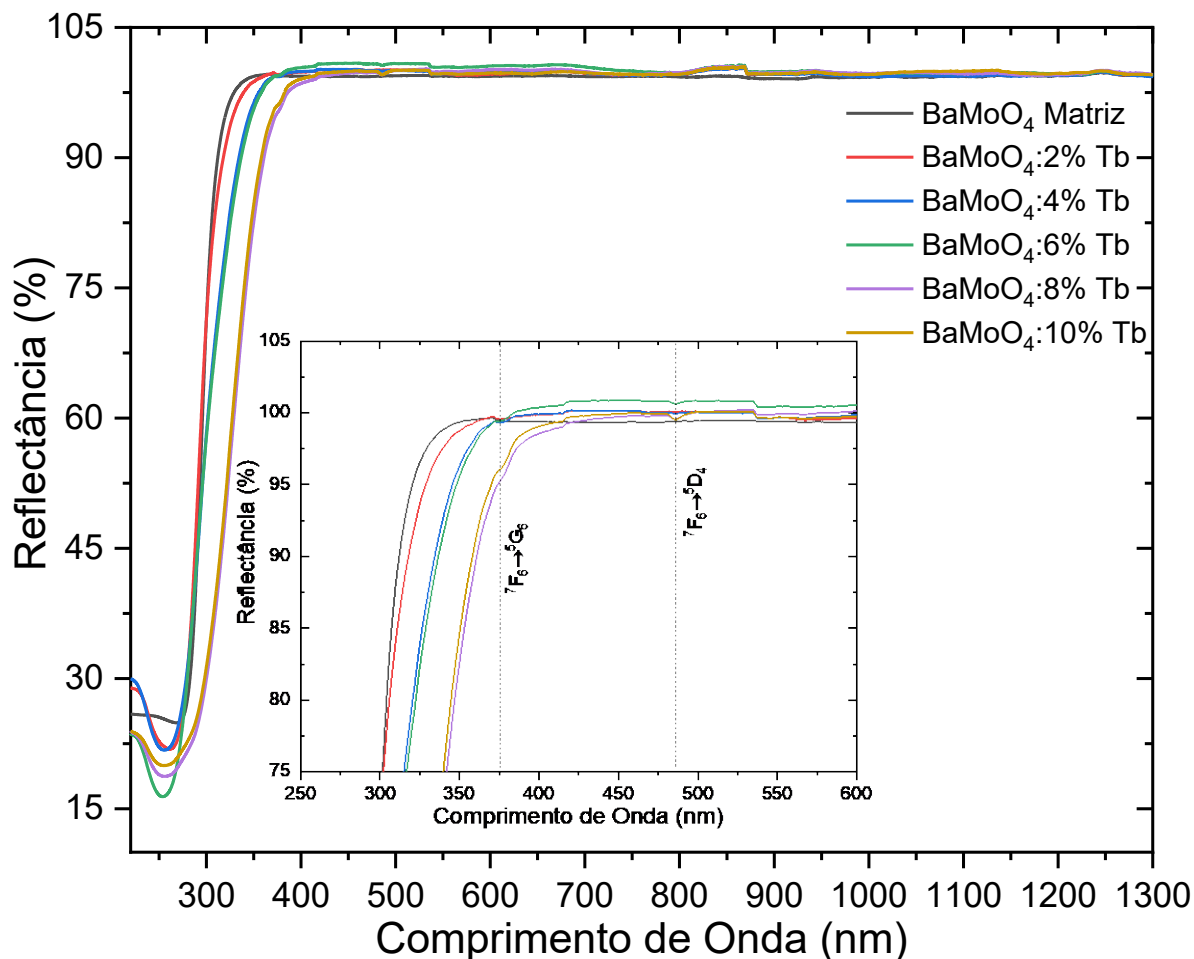
Esses níveis de energia são dependentes do grau de ordem e desordem na sua rede. Então, o aumento da organização estrutural leva a uma redução dos níveis intermediários de energia e consequentemente aumenta o valor do E_{gap} devido a propriedade dos materiais. Pode-se dizer ainda que E_{gap} também está relacionado a outros fatores como método de preparação como a forma do material, por exemplo, um filme ou pó, a morfologia da partícula, o tratamento térmico e o tempo de processamento. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais que são capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do band gap (TRANQUILIN, 2009; CAVALCANTE et al, 2012; MISHRA, 2018; LOVISA, 2019).

Figura 34. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1300-220 nm matriz $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.



Fonte: O autor.

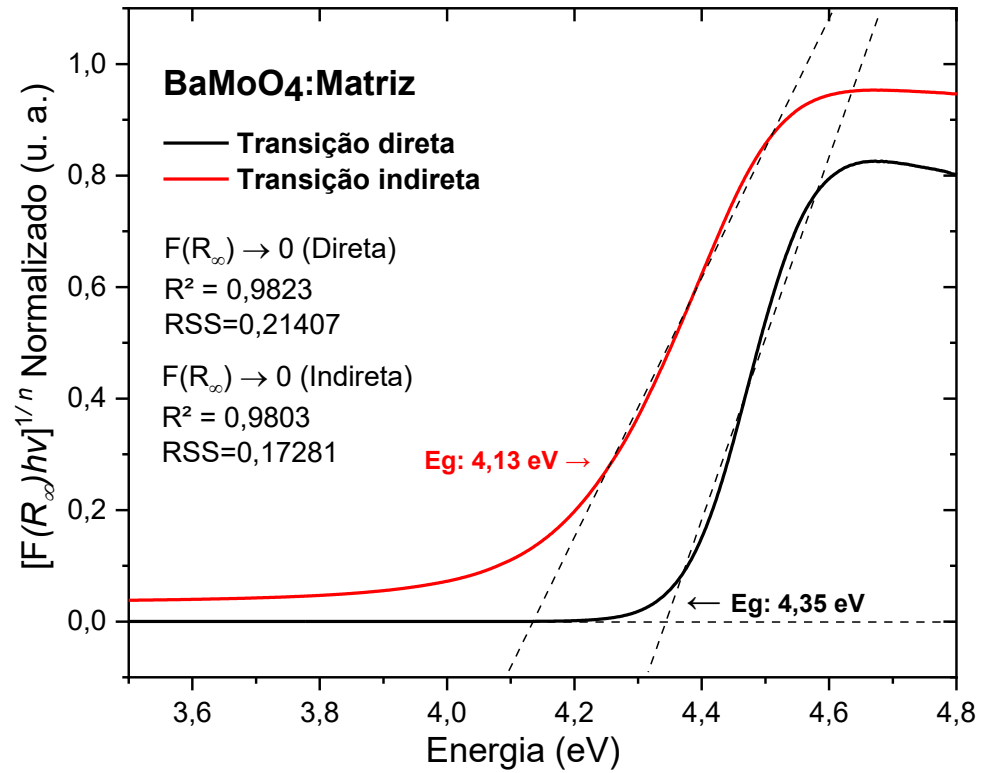
Figura 35. Espectros de refletância de UV-Vis na região 1300-220 nm matriz $\text{BaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.



Fonte: O autor.

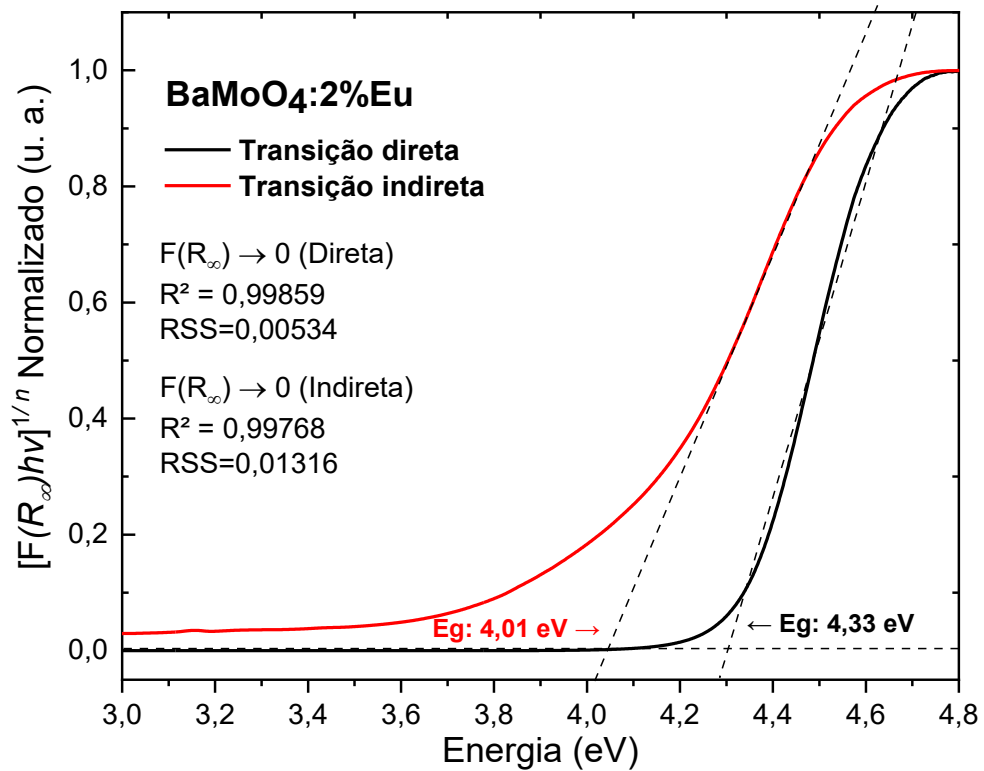
Para a matriz de $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ (Figura 34 e 35), os compostos estudados exibiram pequenas variações em sua energia de gap com o aumento da dopagem TR^{3+} , pois as transições de gap óptico direto e os estados LMCT estão dentro da mesma região espectral para esses compostos, também é possível observar a atribuição das bandas de absorção características das transições intraconfiguracionais dos íons TR^{3+} . Nota-se que, com o aumento da dopagem de íons TR^{3+} , a intensidade das bandas de absorção desses íons aumenta, podendo indicar que as amostras realmente possuem diferentes quantidades de íons TR^{3+} em sua composição.

Figura 36. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para matriz BaMoO₄.



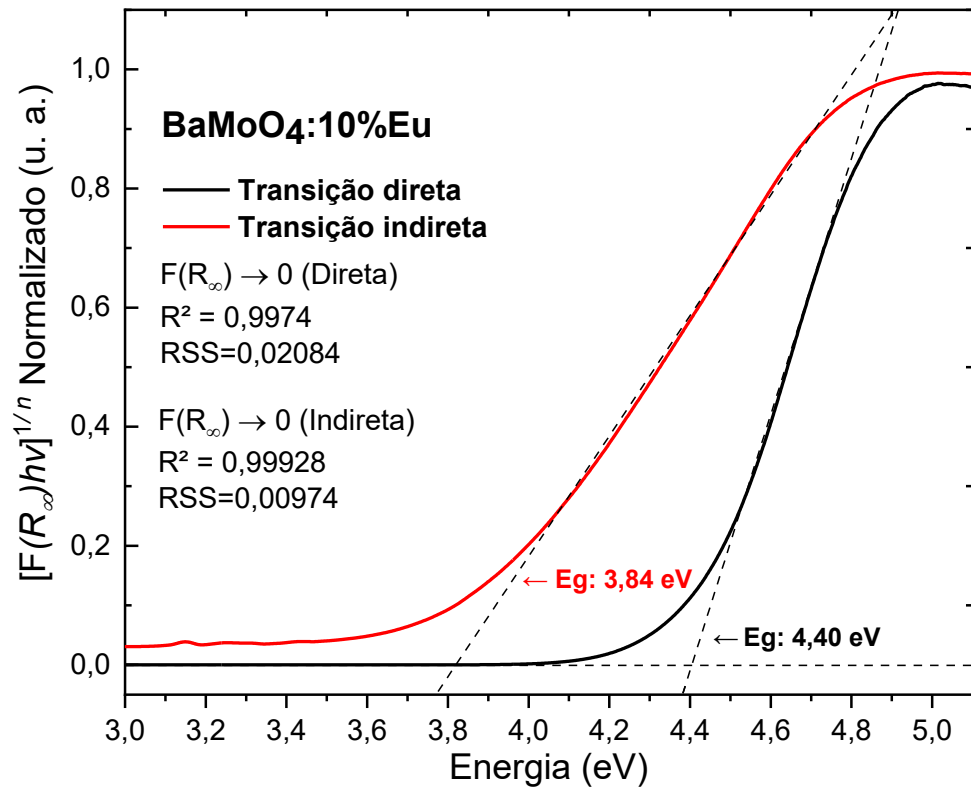
Fonte: O autor.

Figura 37. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO₄:2%Eu.



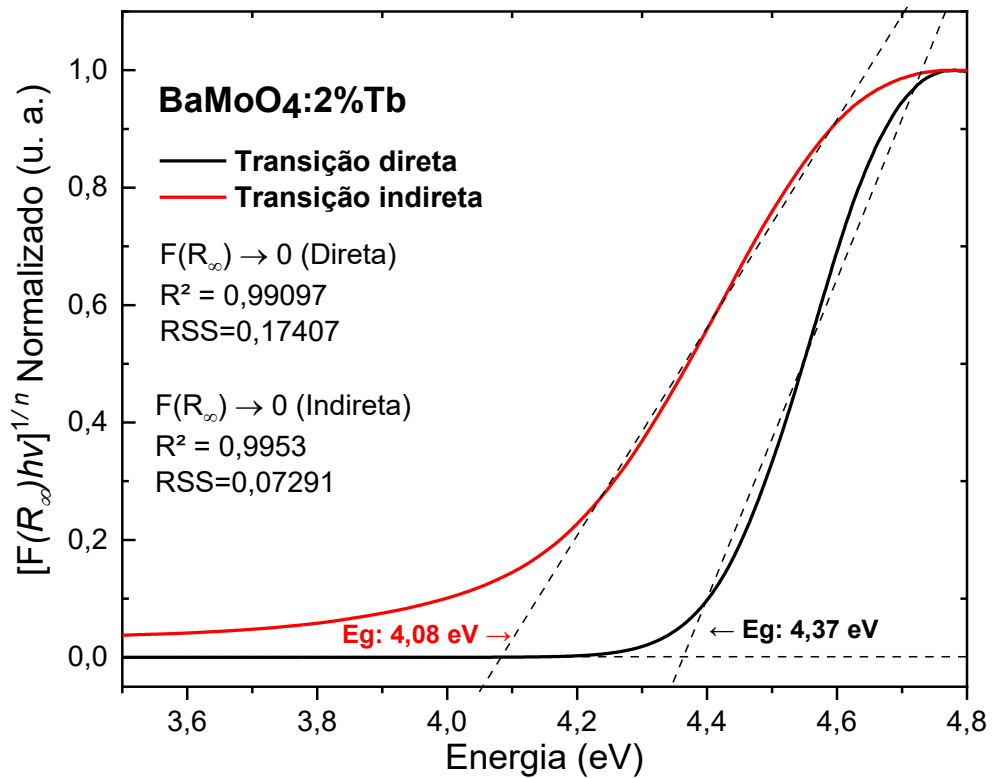
Fonte: O autor.

Figura 38. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO₄:10%Eu.

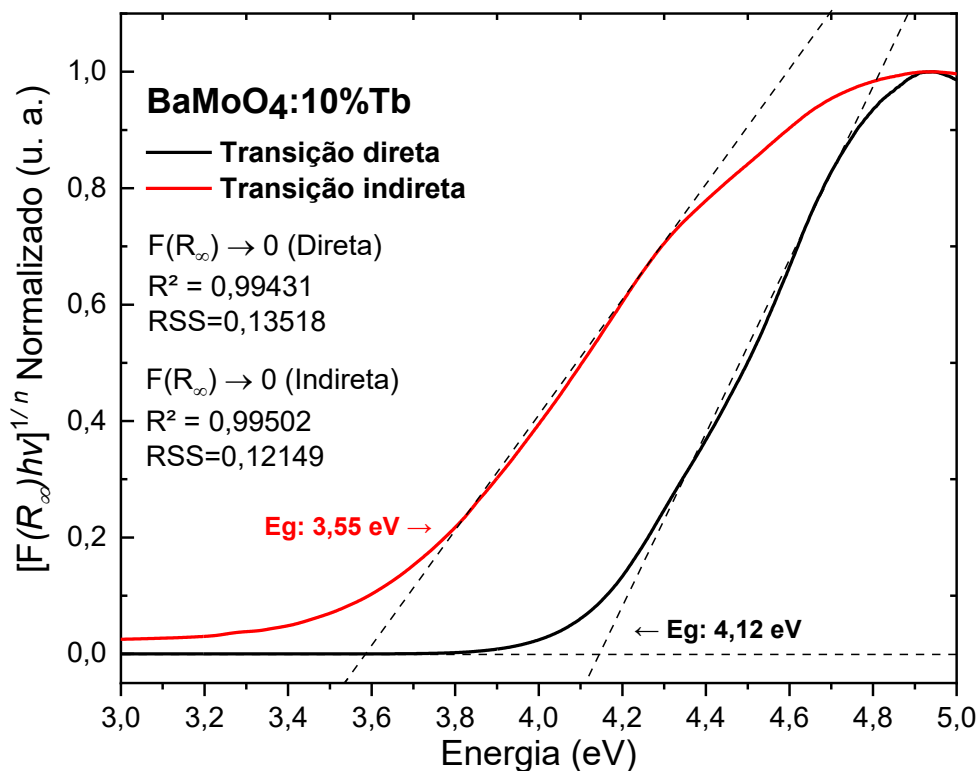


Fonte: O autor.

Figura 39. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO₄:2%Tb.



Fonte: O autor.

Figura 40. Cálculo do Band Gap através da função Kubelka-Munk para BaMoO₄:10%Tb.

Fonte: O autor.

Tabela 8. Energia do band gap obtidos para matriz de BaMoO₄.

Amostras	Forma	E_{gap} (eV)
BaMoO ₄ : Matriz	pó	4,35
BaMoO ₄ : 2%Eu ³⁺	pó	4,33
BaMoO ₄ : 4%Eu ³⁺	pó	4,31
BaMoO ₄ : 6%Eu ³⁺	pó	4,24
BaMoO ₄ : 8%Eu ³⁺	pó	4,45
BaMoO ₄ : 10%Eu ³⁺	pó	4,40
BaMoO ₄ : 2%Tb ³⁺	pó	4,37
BaMoO ₄ : 4%Tb ³⁺	pó	4,40
BaMoO ₄ : 6%Tb ³⁺	pó	4,44
BaMoO ₄ : 8%Tb ³⁺	pó	4,12
BaMoO ₄ : 10%Tb ³⁺	pó	4,12

Fonte: O autor.

As análises dos espectros de absorção no UV-Vis indicaram que a substituição dos íons Ba²⁺ por íons TR³⁺ promove uma redução significativa nos

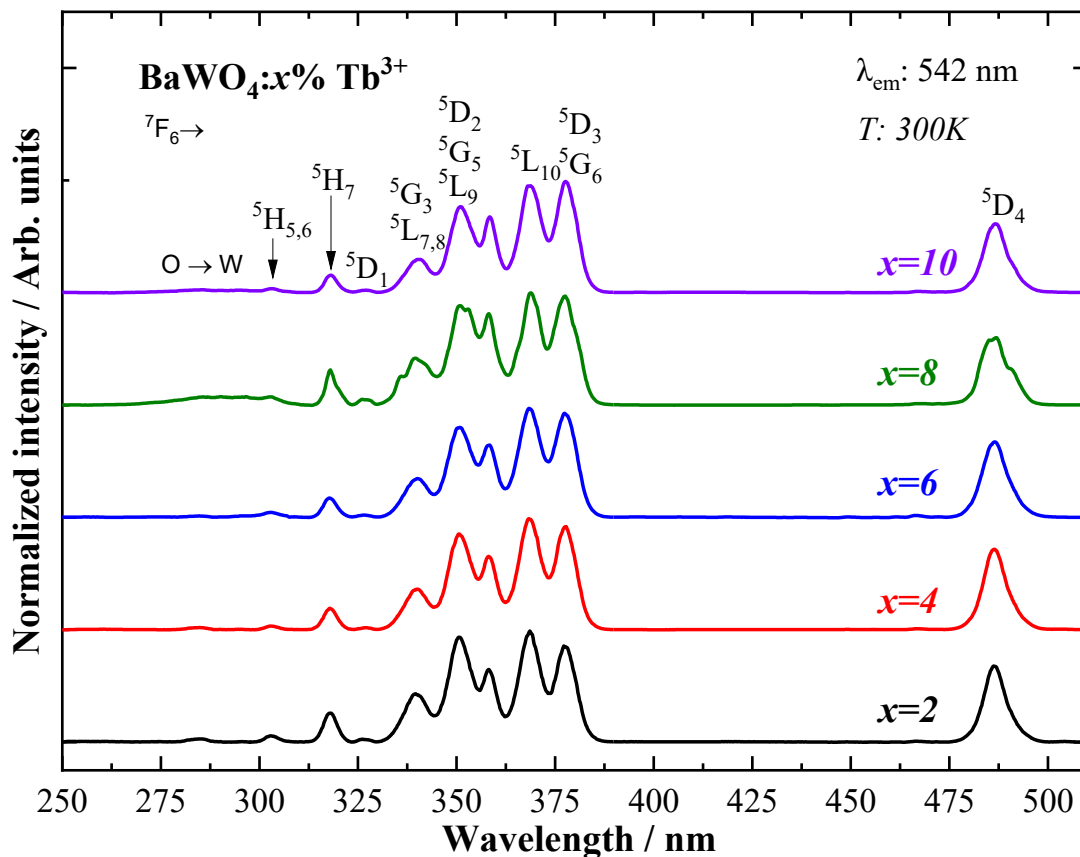
valores do gap óptico correspondente ao surgimento de níveis energéticos intermediários devido as distorções no tetraedro que pode ter sido ocasionado durante o processo de síntese da matriz de BaWO_4 , para a matriz de BaMoO_4 não é possível observar uma relação clara entre a quantidade de íons presentes com a redução nos valores do E_{gap} (Tabela 8). Contudo os resultados obtidos podem indicar que os pós de BaWO_4 e BaMoO_4 são estruturalmente ordenados quando equiparados com os DRX.

5.5 Propriedades da Luminescência

A luminescência de materiais sucintamente consiste em converter energia absorvida em radiação eletromagnética, normalmente a maioria dos materiais luminescentes emite radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda do espectro visível ($400 < \lambda < 700 \text{ nm}$), contudo, em alguns materiais também emitem radiação em comprimentos de onda característicos do ultravioleta ($\lambda < 400 \text{ nm}$) ou infravermelho ($\lambda > 700 \text{ nm}$). Materiais luminescentes são capazes de emitir luz somente quando a radiação incidente for absorvida, no qual podem ser excitados de diferentes maneiras. Por exemplo, o material pode absorver altas energias através da matriz (raios γ , raios X e elétrons acelerados), enquanto que a radiação UV e visível pode ser absorvida pelo próprio íon ativador e também pela matriz (MALTA, 2003; BRITO, 2009; BARBOSA, 2018).

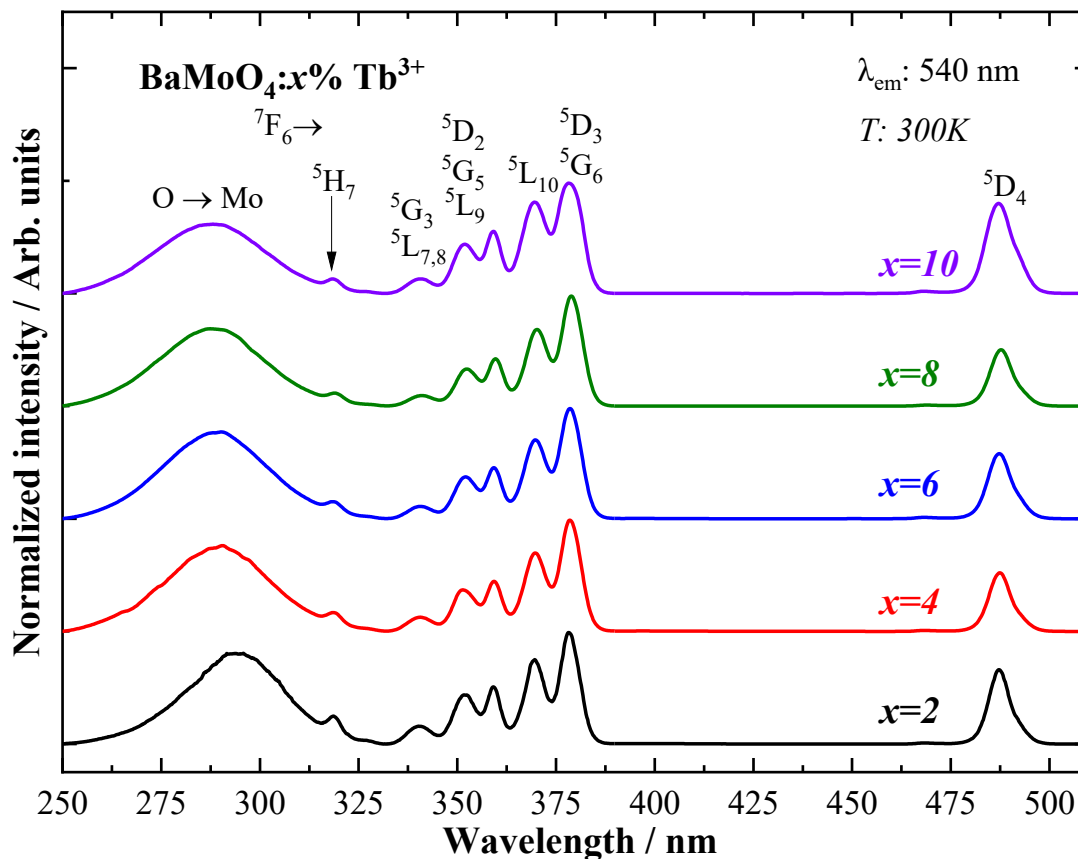
O estudo espectroscópico dos materiais luminescentes a partir das matrizes $\text{BaWO}_4:\text{xTR}^{3+}$, $\text{BaMoO}_4:\text{xTR}^{3+}$, preparados pelos métodos de coprecipitação como são apresentados nas Figuras 41 a 46, relacionou-se como um dos métodos de análise para estabelecer uma relação entre o comportamento óptico e as alterações estruturais dos materiais preparados, decorrentes das diferentes concentrações dos dopantes. A atribuição das transições observadas nos espectros de luminescência foi realizada de acordo com base em estudos reportados na literatura (CARNALL, 1989; BINNEMANS, 2015; MUNIZ, 2016; DORENBOS, 2017; VITOLA, 2019).

Figura 41. Espectros de excitação dos materiais $\text{BaWO}_4:x \text{ Tb}^{3+}$ (x : 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.



Os materiais luminescentes de $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$ preparado pelo método de coprecipitação visto na figura 41 foram registrados na faixa de 250 – 510 nm com a emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ do íon térbio em 543 nm em temperatura ambiente. Bandas de absorção foram observadas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^8$ do íon Tb^{3+} as quais correspondem às seguintes transições (em cm^{-1}): $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (20.515), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (26.454); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ (27.106); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_5$ (28.454); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_8$, $^5\text{L}_7$, (29.386); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_7$ (31.425); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_5$, $^5\text{H}_6$ (32.933).

Figura 42. Espectros de excitação dos materiais $\text{BaMoO}_4:x \text{ Tb}^{3+}$ (x : 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.



Para os materiais luminescentes de $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$ visto na figura 42. Observa-se uma banda intensa com máximo em $\sim 285 \text{ nm}$ na faixa de 250 a 325 nm, atribuída à banda de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$. Além disso, é notado que os compostos de molibdatos dopados com Tb^{3+} estão tendo maior intensidade na LMCT em comparação com os tungstatos.

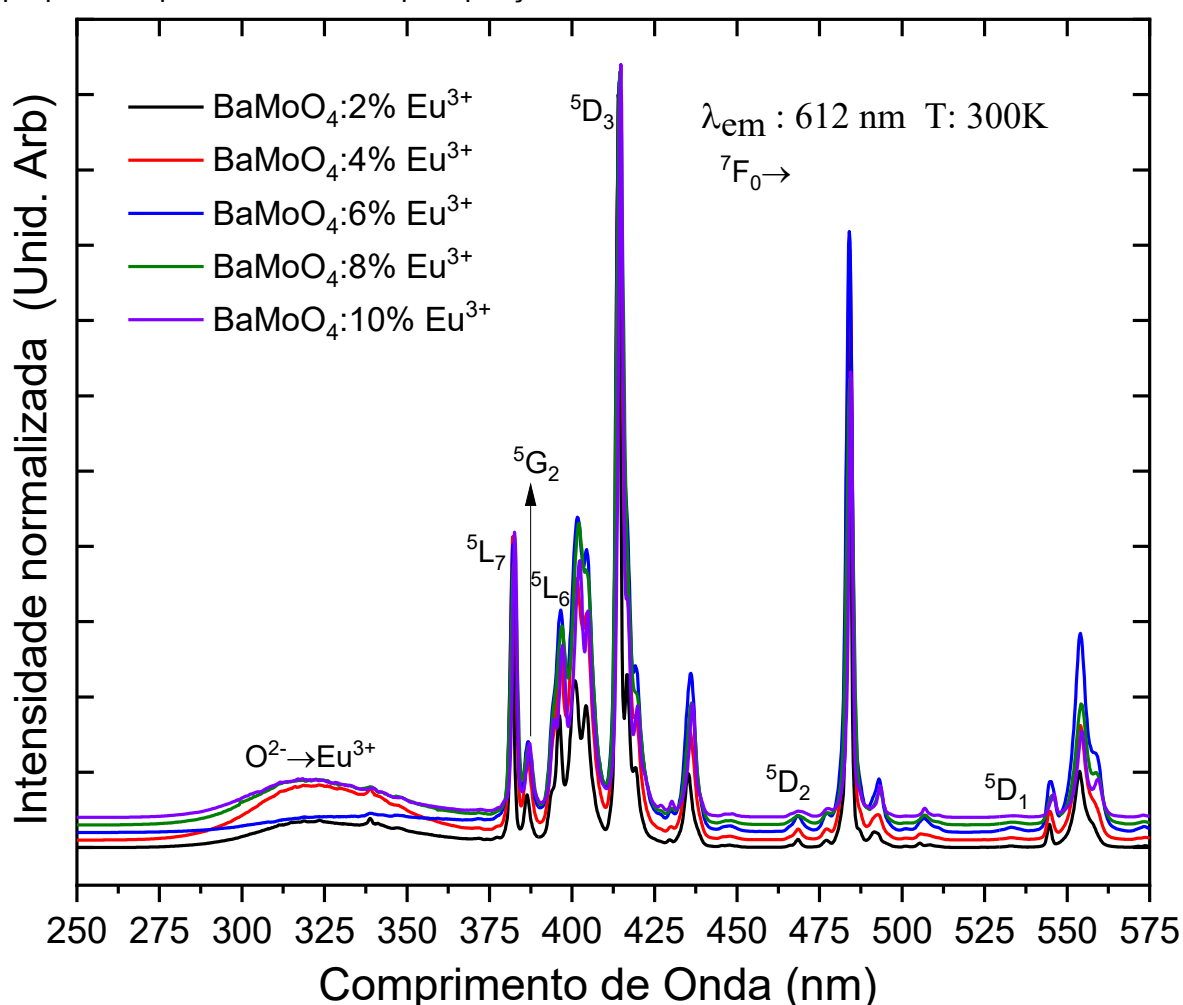
Além do mais, existem bandas finas de absorção oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^8$ do íon Tb^{3+} que correspondem às seguintes transições (em cm^{-1}): ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (20.503), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ (26.424); ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ (27.083); ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_5$ (28.434); ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_8, {}^5\text{L}_7$, (29.354); ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_7$ (31.411).

Vale ressaltar que os picos de excitação do íon Tb^{3+} apresentam-se mais alargados que os picos de excitação do íon Eu^{3+} visto que o nível fundamental ${}^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} pode desdobrar em até 13 subníveis.

a criação simultânea de vacâncias nas camadas superficiais das partículas BaWO_4 (PHURUANGRAT, 2012; LIM, 2014).

Os picos estreitos referentes à absorção do Eu^{3+} estão localizados na faixa de 360–530 nm e são atribuídos às transições intraconfiguracionais f–f do íon Eu^{3+} . O baricentro das bandas finas de absorção na faixa espectral de 360 a 580 nm são originadas do estado fundamental $^7\text{F}_0$ para os seguintes estados excitados (em cm^{-1}): $^5\text{H}_3$ (31.446), $^5\text{D}_4$ (27.762), $^5\text{L}_7$ (26.315), $^5\text{L}_6$ (25.445), $^5\text{D}_3$ (24.154), $^5\text{D}_2$ (21.598) e $^5\text{D}_1$ (18.761).

Figura 44. Espectros de excitação dos materiais $\text{BaMoO}_4:\text{x}\text{Eu}^{3+}$ (x: 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.



Fonte: O autor.

As propriedades fotoluminescentes dos materiais dependem de sua morfologia, estrutura e cristalinidade. Assim, para a matriz de $\text{BaMoO}_4:\text{x mol\% Eu}^{3+}$ pode observar-se um aumento da intensidade nas regiões de 402 nm, 435 nm, 484 nm e 584 nm, há a possibilidade de estarem ligadas a diferentes tipos de transições

eletrônicas. Além disso, a diferença no tamanho de partícula pode excitar transportadores de carga (e^-) da banda de valência para a banda de condução, ocasionando variações nas propriedades fotoluminescentes (SCZANCOSKI, 2010; ALENCAR, 2017; MAO, 2020).

Os espectros de excitação Figura 46 das amostras $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações de dopagem foram registrados com monitoramento na emissão em 612 nm, que corresponde à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . Nota-se um perfil semelhante das transições de absorção finas intraconfiguracionais 4f e bandas largas correspondentes às transições LMCT que estão sobrepostas na região espectral de 280 a 350 nm. Além disso, é notado que os compostos de molibdato estão tendo maior intensidade na LMCT em comparação com os tungstatos, isso implica que $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ transfere energia para Eu^{3+} de forma mais eficiente do que $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ devido à maior diferença de eletronegatividade de Mo^{6+} e W^{6+} (BENOÎT, 2011; VATS, 2021).

As linhas de absorção finas entre 370 e 580 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f–4f do íon Eu^{3+} . Por outro lado, a banda larga observada na faixa de 280-350 nm é atribuída a dois estados de transferência de carga: do oxigênio para o európio ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) e do oxigênio para molibdênio ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$) com baricentro em torno de 31.446 cm^{-1} .

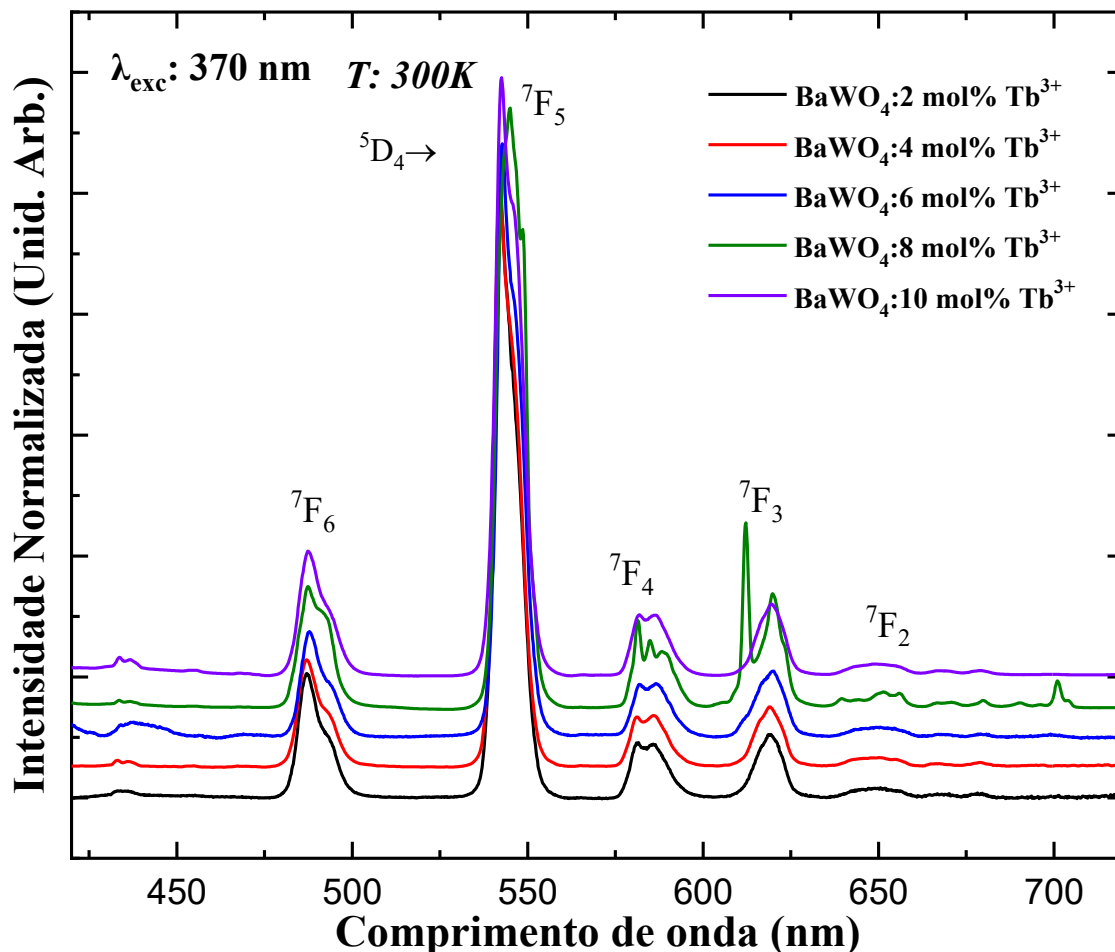
Os baricentros das bandas finas atribuídos às transições 4f são oriundos do estado fundamental 7F_0 aos estados excitados do íon Eu^{3+} (em cm^{-1}): 5L_7 (26178), 5G_2 (26109), 5L_6 (25252), 5D_3 (24154), 5D_2 (21367) e 5D_1 (18832).

5.5.1 Espectros de emissão

O fenômeno da fotoluminescência é relatado como sendo fortemente afetado pela presença de defeitos na rede, tais como vacância de cátions e clusters de vacância que normalmente surgem durante o processo de síntese ou o tratamento térmico do material.

Os espectros de emissão dos materiais dopados com íon térbio, preparado pela técnica de coprecipitação são ilustrados nas figuras 45 e 46.

Figura 45. Espectros de emissão dos materiais $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Eu}^{3+}$ (x : 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.

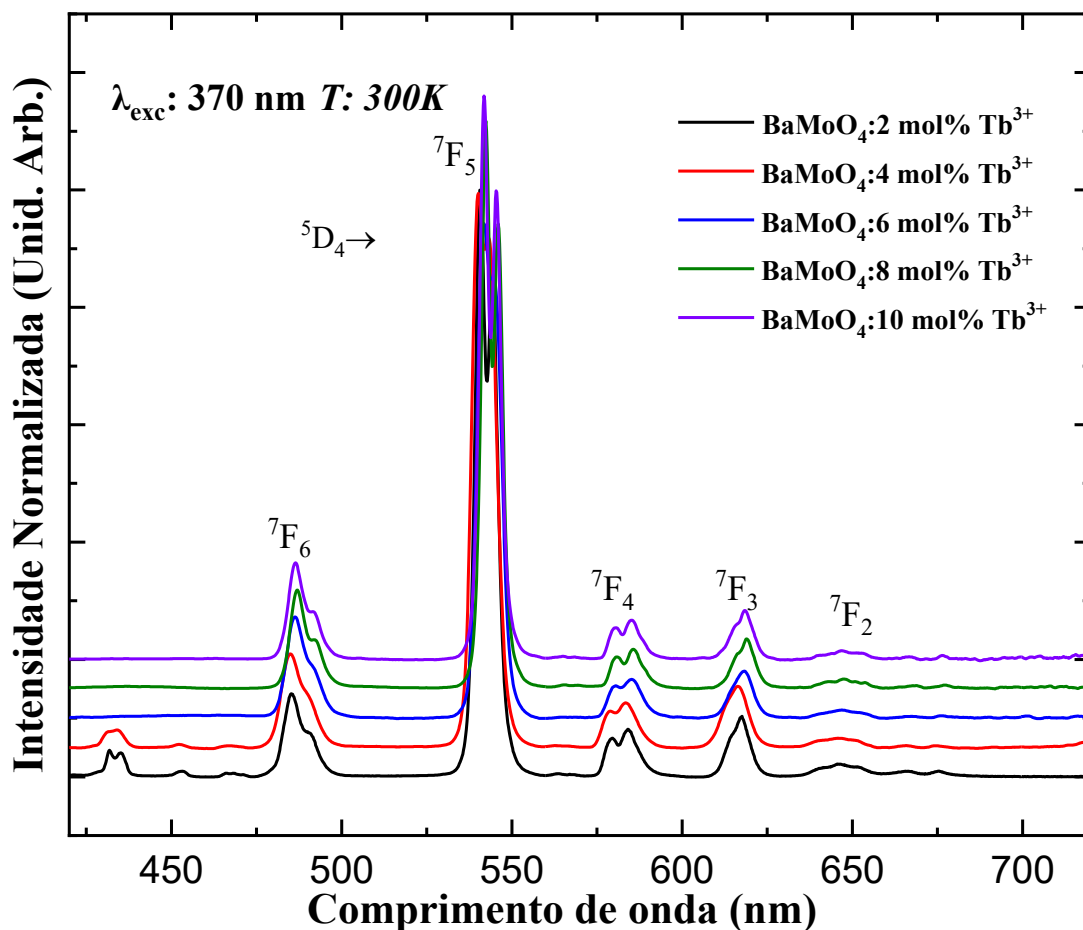


Fonte: O autor.

Para os materiais de $\text{BaWO}_4: x \text{ mol\% Tb}^{3+}$ sob excitação em 370 nm, os espectros de emissão apresentam bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 3, 4, 5$ e 6), característica do íon Tb^{3+} . Nota-se que com o aumento da concentração do íon dopante ocorre um alargamento das bandas de emissão no qual é mais notório entre $\sim 480 \text{ nm}$ a 510 nm que estão relacionadas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$. A banda de emissão acentuada em torno de 545 nm foi atribuída à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ deste íon, e a emissão do grupo de bandas em torno de 580 a 595 nm foi atribuído ao $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, e entre 620 a 630 nm a esse grupo de bandas foram atribuídos a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ dos íons Tb^{3+} . Nota-se também que com o aumento da concentração os perfis das bandas são similares e a posição dos picos de emissão não variam em relação às suas posições. Contudo, observa-se uma banda larga de emissão que pode estar associada a fosforescência da matriz na faixa de $420 -$

550 nm e sua intensidade é mais evidente apenas nos materiais com concentração de dopagem de 6 e 10% indicando uma menor eficiência na excitação.

Figura 46. Espectros de emissão dos materiais $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% Eu}^{3+}$ (x : 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.



Fonte: O autor.

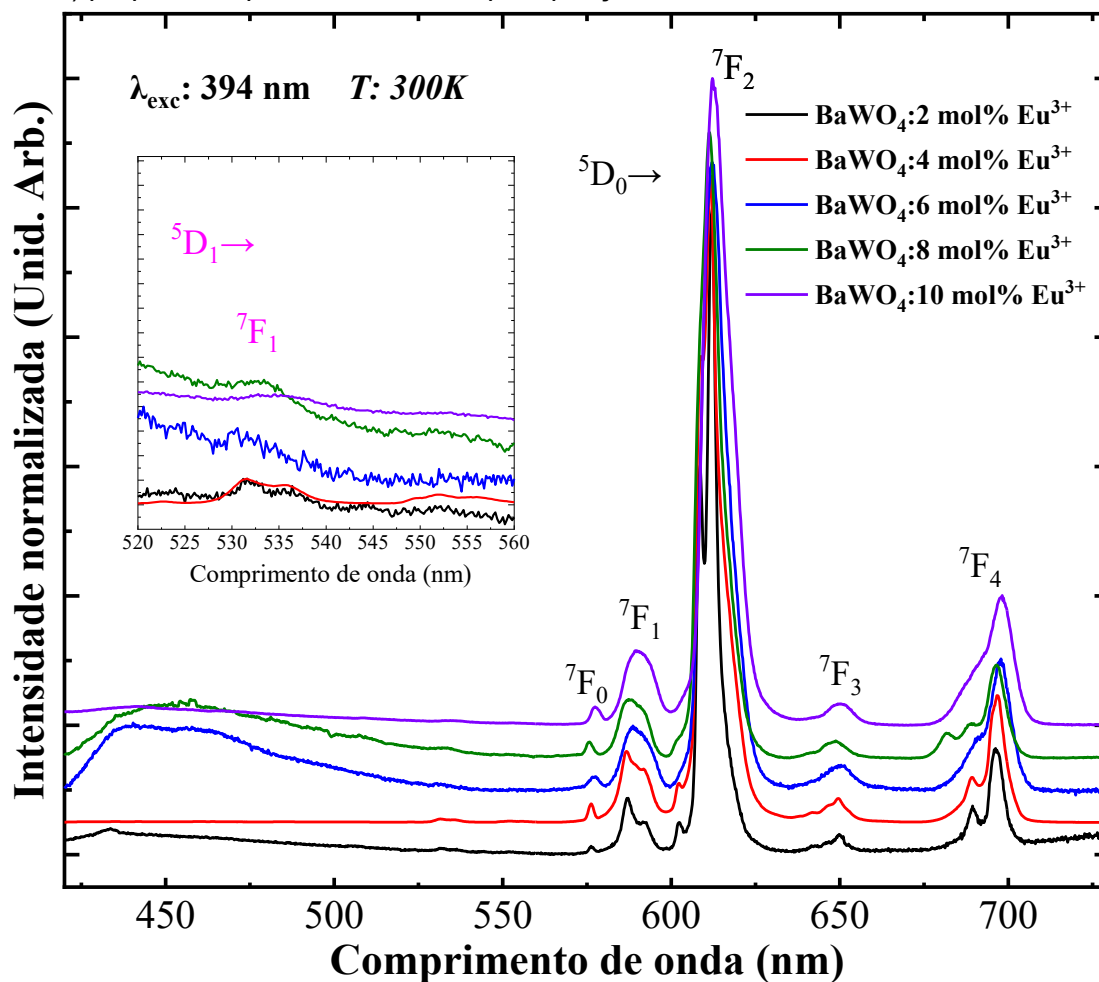
Para os pós de $\text{BaMoO}_4: x \text{ mol\% Tb}^{3+}$, as bandas ilustradas na Figura 46 correspondem a um comportamento similar aos materiais de BaWO_4 , apresentando bandas atribuídas às transições $5D_4 \rightarrow 7F_J$ ($J = 2, 3, 4, 5$ e 6) no qual para ambos produziram a banda predominante em $\sim 545 \text{ nm}$ transição $5D_4 \rightarrow 7F_5$ sendo esta responsável pela sua emissão verde do íon Tb^{3+} , que apresenta caráter de dipolo magnético.

Materiais contendo íons Eu^{3+} tem sido extensivamente estudado por apresentar alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão pode-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Os espectros apresentam bandas oriundas das transições

intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4). Estas bandas entre os níveis $4f$ são predominantes devido às interações de dipolo elétrico forçado ou interações de dipolo magnético. As diferentes intensidades e desdobramentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ destes picos de emissão dependem da simetria local do campo cristalino do íon európio trivalente. Se o íon Eu^{3+} ocupa um centro de simetria a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é proibida pela regra de seleção de dipolo elétrico. Por outro lado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~ 588 nm) é permitida por dipolo magnético. Neste caso, geralmente o íon Eu^{3+} não ocupa centro de simetria de inversão, a transição de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 614 nm) torna-se predominante (LUIZ, 2007; BARBOSA, 2013; MUNIZ, 2016;).

Os espectros de emissão das matrizes $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram registrados na faixa espectral de 420 – 730 nm com excitação monitorada no íon Eu^{3+} , 394 nm em temperatura ambiente como pode ser visto nas Figuras 47-48.

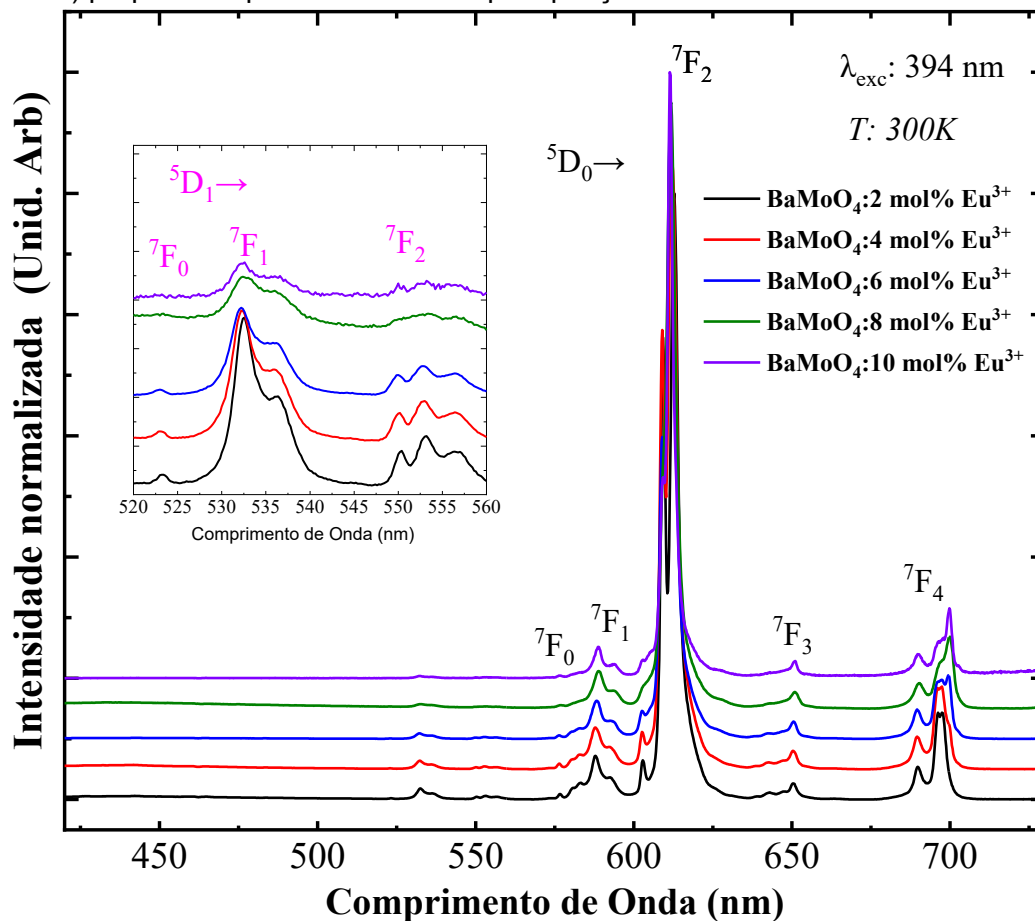
Figura 47. Espectros de emissão dos materiais $\text{BaWO}_4:x$ mol% Eu^{3+} (x : 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.



Fonte: O autor.

Sob excitação em 394 nm, os espectros de emissão apresentam bandas finas observadas em, 17.361, 16.989, 16.339, 15.384, e 14.388 cm^{-1} atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ características do íon Eu^{3+} . A presença de um pico para a banda relativa da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que não houve desdobramento, sugerindo a existência de um único sítio de simetria para o ambiente químico do íon Eu^{3+} . A investigação fotoluminescente para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta três picos, sugerindo que o íon európio trivalente se encontra em um único tipo de ambiente químico local. Além disto, pode se observar a transição hipersensível de maior intensidade: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Mesmo os materiais com diferentes concentrações de Eu^{3+} apresentaram perfis similares e a posição dos picos de emissão não variam em relação às suas posições. Em contrapartida, existe uma banda larga de emissão atribuída a fosforescência da matriz na faixa de 420 – 550 nm e sua intensidade é mais evidente apenas nos materiais com concentração de dopagem de 6 e 8%. Este resultado denota que o sistema apresenta a menor eficiência sob excitação do íon.

Figura 48. Espectros de emissão dos materiais $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% Eu}^{3+}$ (x : 2, 4, 6, 8 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação.



Fonte: O autor.

Para os pós de molibdato de bário dopados com európio, as bandas ilustradas na Figura 48 correspondem às transições de estado $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 0, 1, 2, 3, 4), que está localizado a 17.361, 17.006, 16.339, 15.384, 14.430 cm^{-1} , respectivamente. Sabe-se que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{+3} tem uma natureza dipolo elétrica, sendo que este tipo de transição é altamente sensível às mudanças que ocorrem ao redor do íon Eu^{+3} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ tem uma natureza de dipolo magnético. É possível observar bandas de emissão finas resultando da transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$, segundo Fonger, este processo está relacionado a alimentação dos estados de LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$, que desloca a população 5D_1 para o nível emissor de menor energia 5D_0 (FONGER, 1970; BRITO, 2000; DUAN, 2021).

5.5.2 Tempo de vida

Um parâmetro importante a ser investigado é o tempo de vida do nível emissor. O tempo de vida de um material luminescente está relacionado ao tempo médio que o material permanece em seu estado excitado até que a emissão espontânea ocorra e pode ser descrito a partir da diminuição da população do nível emissor em função do tempo após cessada a excitação. Dessa maneira, o tempo de vida do estado excitado depende da velocidade de relaxação total do estado excitado e da velocidade de todos os processos não radiativos. A Equação 6 é usada para ajustar a curva de decaimento exponencial, através da qual o tempo de vida pode ser determinado.

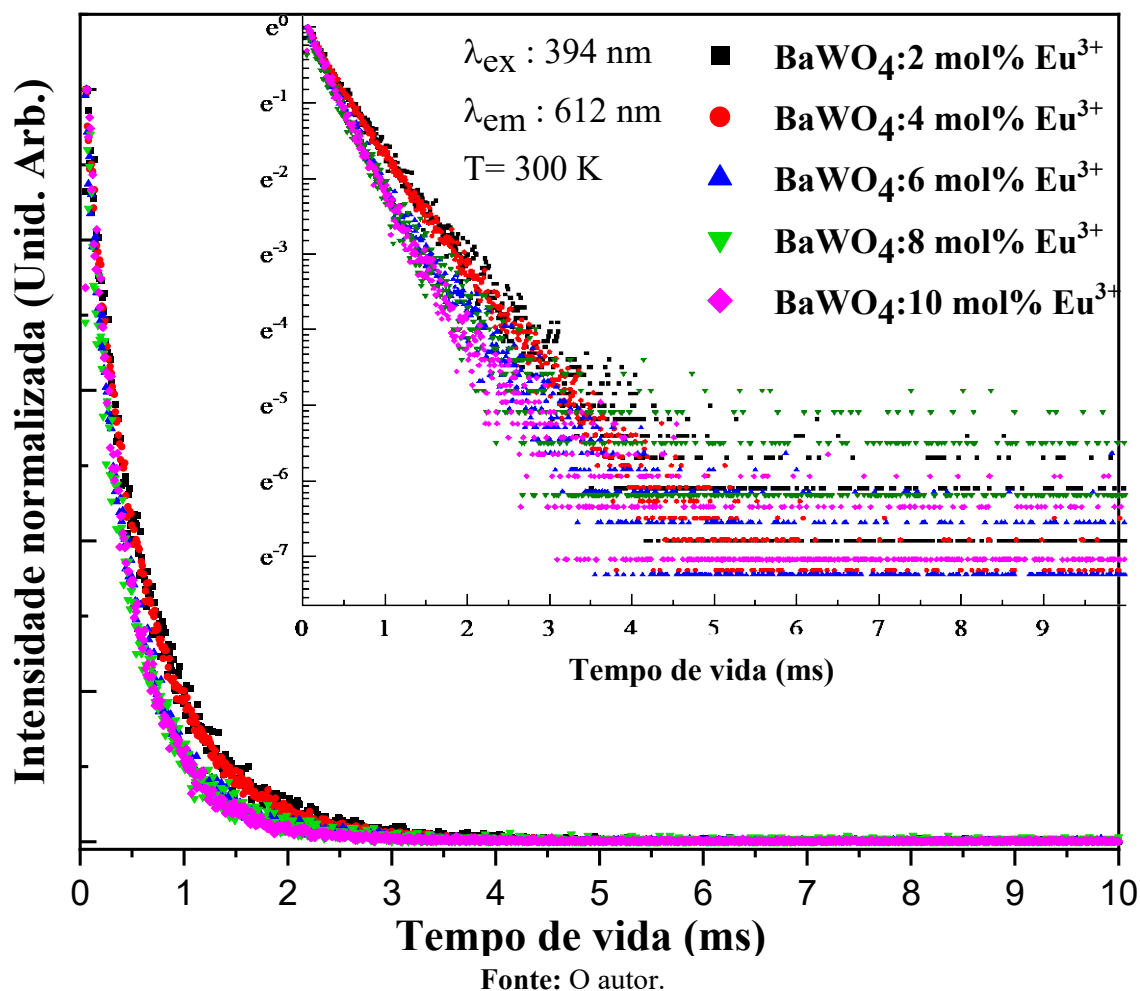
$$I_{(t)} = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (6)$$

Onde $I_{(t)}$ é a intensidade da emissão num determinado tempo t , I_0 é intensidade inicial da emissão e (τ) é o tempo de vida do estado excitado. Desta maneira o valor do parâmetro τ pode ser calculado ajustando a função de decaimento exponencial de primeira ordem a curva de decaimento da emissão obtida experimentalmente. Por se tratar de um decaimento exponencial de primeira ordem, a curva de decaimento da emissão é linear quando o eixo das ordenadas, $I_{(t)}$, é apresentado em escala logarítmica de base neperiana (BINNEMANS, 2015; MUNIZ, 2016).

Com base nos espectros de emissão e tempo de vida do nível emissor 5D_0 , a eficiência quântica, η , do nível 5D_0 para os íons Eu^{3+} nas matrizes de $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ pode ser determinada. As figuras 49 e 50 ilustra as curvas de

decaimento do íon Eu^{3+} para as matrizes BaWO_4 e BaMoO_4 , referente a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ no qual o comprimento de onda de excitação e emissão foram fixadas em 394 e 612 nm, respectivamente, no qual foi realizado linearização, que caracteriza que o decaimento segue uma exponencial de primeira ordem.

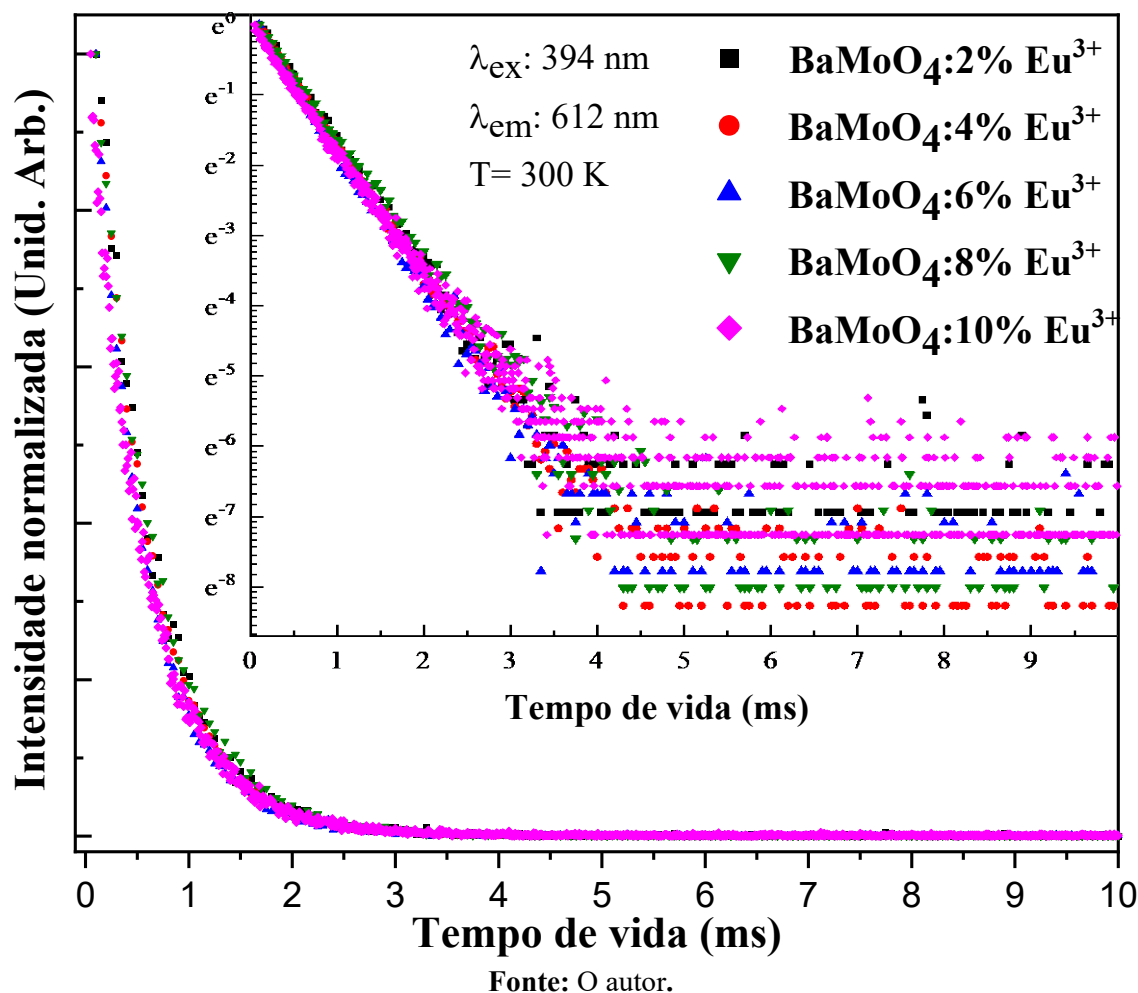
Figura 49. Curvas de decaimento da emissão da matriz de $\text{BaWO}_4:\text{xEu}^{3+}$, registradas a 300 K com excitação em 394 nm e emissão 612 nm.



Os estados excitados exibem diferentes propriedades de relaxamento, devido aos efeitos dependentes do nível de processos radiativos e não radiativos. Na Figura 49 podemos observar que em todos os casos é possível identificar decaimentos exponenciais dependentes da concentração de dopante. Desta maneira foi possível determinar o tempo de vida para o estado $^5\text{D}_0$ observado, o tempo de vida se torna mais curto, demonstrando que há uma taxa de decaimento não-radiativo elevada. Isso pode ocorrer devido a diversos fatores como moléculas de água complexadas ao centro metálico, de mesmo modo que decorrente do acréscimo de íons Eu^{3+} , sugere que para materiais com elevadas taxas de concentração de dopante, ocorre transferência de energia entre diferentes íons

Eu^{3+} (relaxação cruzada). Este efeito já é esperado uma vez que transições não radiativas de transferência de energia devem ocorrer com maior frequência, dada a proximidade dos sítios emissores (ROMERO, 2013; BINNEMANS, 2015).

Figura 50. Curvas de decaimento da emissão da matriz de BaMoO_4 , registradas a 300 K com excitação em 394 nm e emissão 612 nm.



A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico de mais alta energia para o estado fundamental e assim acompanhada pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para níveis adjacentes inferiores está acima de um valor crítico. Para a Figura 50 é possível constatar que com o aumento da concentração de dopante os valores de tempo de vida aumentam sugerindo a criação de um número maior de “traps” na matriz hospedeira. Comparando-se a compensações de cargas, para as matrizes de menor concentração de íons Eu^{3+} os menores tempos de vida estão associados ao processo de dopagem onde vacâncias de bário são criadas. De mesmo modo que uma contribuição importante da rede hospedeira e a baixa energia do fônon, que

está relacionada a transições não radiativas acarreta ao aumento da eficiência quântica (ROMERO, 2013; BINNEMANS, 2015, ALMEIDA 2017).

De acordo com a literatura, o tempo de vida (τ) e as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}) são obtidos através da seguinte equação $A_{total} = 1/\tau = A_{rad} + A_{nrad}$, onde a taxa A_{rad} foi obtida assumindo as taxas radiativas A_{0J} das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ através da somatória $A_{rad} = \sum A_{0J}$. Para a determinação experimental das taxas $A_{(0 \rightarrow J)}$, utilizou-se da Equação 7. A eficiência quântica é dada da emissão 5D_0 , dispondo da Equação 8 (BRITO, 2000; BINNEMANS, 2015; MUNIZ, 2016).

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (7)$$

Onde $S_{0 \rightarrow J}$ representa a área sob a curva (intensidade integrada) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ correspondente (J: 2, 4).

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (8)$$

Por fim, Ω_λ (λ : 2, 4) podem ser calculados através do coeficiente de emissão espontânea de Einstein representada pela Equação 9.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \langle ^5D_0 \parallel U^{(\lambda)} \parallel ^7F_J \rangle^2 \quad (9)$$

Onde $\chi = n_0(n_0^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção de Lorentz, considerando n_0 como o índice de refração do material. Os valores para os elementos de matriz quadrática reduzida são tabelados na literatura como 0,0032 and 0,0023 para J: 2 e 4, respectivamente.

Os dados dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não-radiativo (A_{nrad}) e a eficiência quântica (η) podem ser vistos na Tabela 9, nas quais foram calculados a partir de dados experimentais dos espectros de emissão e tempos de vida para as matrizes de $BaWO_4$ e $BaMoO_4$, em que foi possível identificar todas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 0, 1, 2, 3 e 4) sob excitação direta do íon Eu^{3+} . Para o cálculo das áreas ($S_{0 \rightarrow J}$) foi realizada uma correção da linha de base por interpolação e a intensidade de emissão foi normalizada para [0, 1] em todos os espectros.

Tabela 9. Valores experimentais calculados para o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor 5D_0 (A_{rad}) e parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4}$) determinados através dos espectros de emissão (λ_{exc} : 394 nm, 300 K).

Amostras	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	Q_{Ln}^{Ln} (%)
BaWO ₄ : 2 mol% Eu ³⁺	14.8 ± 0.5	7.4 ± 0.2	0.59	1194	501	70.4
BaWO ₄ : 4 mol% Eu ³⁺	12.5 ± 0.5	4.9 ± 0.2	0.59	984	1059	58.1
BaWO ₄ : 6 mol% Eu ³⁺	9.5 ± 1.0	4.2 ± 0.4	0.49	777	1264	38.1
BaWO ₄ : 8 mol% Eu ³⁺	8.9 ± 0.9	3.2 ± 0.3	0.47	714	1414	33.6
BaWO ₄ : 10 mol% Eu ³⁺	13.0 ± 0.4	6.1 ± 0.2	0.44	1040	1233	45.7
BaMoO ₄ : 2 mol% Eu ³⁺	15.3 ± 0.5	5.1 ± 0.2	0.60	1232	434	73.9
BaMoO ₄ : 4 mol% Eu ³⁺	16.2 ± 0.6	5.5 ± 0.2	0.60	1302	365	78.1
BaMoO ₄ : 6 mol% Eu ³⁺	16.5 ± 1.0	5.8 ± 0.4	0.55	1330	488	73.2
BaMoO ₄ : 8 mol% Eu ³⁺	16.7 ± 1.0	5.9 ± 0.4	0.65	1347	190	87.6
BaMoO ₄ : 10 mol% Eu ³⁺	17.2 ± 0.7	7.7 ± 0.3	0.51	1434	527	73.1

Fonte: O autor.

Os parâmetros de intensidade das transições $4f - 4f$ dos íons de terras raras, Ω_2 e Ω_4 , tem sido instrumento de estudo para obtenção de informações sobre o ambiente químico do íon Eu³⁺, tais como microsimetria, covalência da ligação e rigidez do retículo sob a influência das transições vibrônicas. Visto que os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , para materiais dopados com íon Eu³⁺, são estimados a partir das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ respectivamente. Dessa forma o parâmetro Ω_2 pode ser correlacionado com a hipersensibilidade ao redor do íon Eu³⁺, assim apresentando informações diretamente da simetria local ao redor do íon e o parâmetro Ω_4 é bastante influenciado pela distância da ligação íon-íon e íon-ligante (KODAIRA, 2003; ROMERO, 2013; SHIVAKUMARA, 2015)

As tendências dos parâmetros de intensidade encontram-se na ordem $\Omega_2 > \Omega_4$ para todas as amostras preparadas (Tabela 9). Para as amostras de BaWO₄:xEu³⁺ os valores de Ω_2 e Ω_4 indicam maior assimetria e natureza de covalência em torno dos íons Eu³⁺, visto que a matriz dopada em concentrações mais altas são mais influenciados pelas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon terra rara, o que é confirmado por meio dos valores da razão de intensidade $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de luminescência. Tendo em vista a eficiência quântica (Q_{Ln}^{Ln}) pode-se notar uma redução significativa em

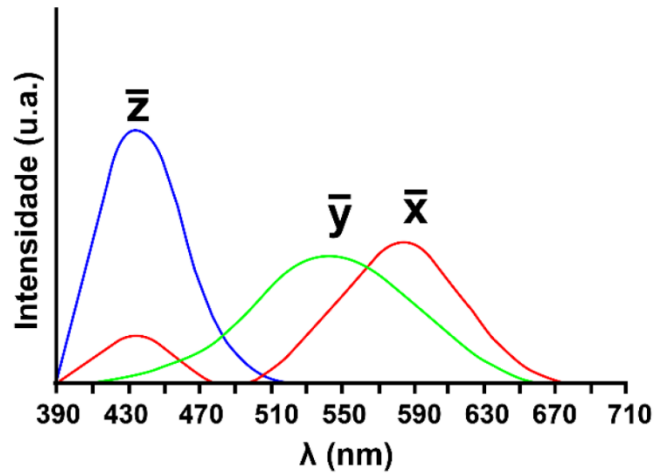
relação ao aumento de íon dopante, esta redução pode ser explicada de forma que os estados da LMCT, $O \rightarrow Eu^{3+}$ populam parcialmente os estados 7F_J , ocasionando assim um aumento das taxas não radiativas possibilitando processos de supressão da luminescência por concentração que têm origem em recombinação devido à presença de defeitos e/ou transferências de energia por relaxação cruzada, realizada entre os íons dopantes próximos (KODAIRA, 2003; BOUZIDI, 2015; YONGSHENG, 2017).

Para a matriz de $BaMoO_4$ a magnitude do parâmetro Ω_2 depende da covalência $Eu^{3+}-O^{2-}$ e também explica a simetria do ambiente de coordenação em torno do íon Eu^{3+} . A tendência observada nos parâmetros de intensidade ($\Omega_2 > \Omega_4$) para $BaMoO_4:xEu^{3+}$ confirmou a baixa simetria no sítio Eu^{3+} e a alta covalência entre o íon Eu^{3+} e o íon O^{2-} circundante. Visto que não há variações significativas do parâmetro Ω_2 e um aumento dos valores de parâmetros de intensidade Ω_4 com o aumento da concentração de dopagem de Eu^{3+} . Também pode-se notar que com o aumento do íon dopante, ocorre um aumento de Q_{Ln}^{Ln} . Quando a concentração da matriz é 8% Eu^{3+} , o Q_{Ln}^{Ln} é 87,1%, suportando certa comparação com outras matrizes dopadas com íons Eu^{3+} , como, $BaMoO_4:0.7\%Eu^{3+}$ ($Q_{Ln}^{Ln}=46,3\%$), $Na_{0,5}Sr_{0,25}NbO_3:Eu^{3+}$ ($Q_{Ln}^{Ln}=62,65\%$), $Ca_2ZnSi_2O_7:Dy^{3+},Eu^{3+}$ ($Q_{Ln}^{Ln}=12,88\%$), $AgCaEu(MoO_4)_3$ ($Q_{Ln}^{Ln}=53,9\%$), $AgSrEu(MoO_4)_3$ ($Q_{Ln}^{Ln}=51,9\%$) verifica-se que esses materiais de fósforo podem ser bons candidatos para o desenvolvimento de materiais luminescentes (YUHANG; 2018, SHI, 2018; MONDAL, 2018; VATS, 2021).

5.6 Coordenadas de cor (diagrama de cromaticidade)

Todas as cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticos. De acordo com o *Comissão Internacional de l'Eclairage* (CIE) os vetores cartesianos deste diagrama de cromaticidade são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ correspondentes aos estímulos na região do vermelho, verde e azul respectivamente (Figura 51), no qual podem ser calculadas utilizando das equações 10, 11 e 12 (KODAIRA, 2003; PAGANINI, 2012, SALVADOR, 2019).

Figura 51. Curvas de cor padrão CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.



Fonte: SALVADOR, 2019.

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações.

$$x = \left(\frac{X}{X + Y + Z} \right) \quad (10)$$

$$y = \left(\frac{Y}{X + Y + Z} \right) \quad (11)$$

$$z = \left(\frac{Z}{X + Y + Z} \right) \quad (12)$$

De modo que X , Y e Z são calculados por meio da integração sob a curva do espectro na região visível através das Equações 13, 14 e 15. (KODAIRA, 2003; PAGANINI, 2012; SALVADOR, 2019)

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (13)$$

$$Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (14)$$

$$Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (15)$$

Onde $\phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão. Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y , uma vez que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y . Desse modo, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy . Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (Figura 51). Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y .

O diagrama de cromaticidade para os diferentes compostos preparados pode ser visto nas Figura 52 e 53. As coordenadas cartesianas de cor foram utilizadas para o cálculo da temperatura de cor correlacionada (CCT, Correlated Color Temperature) por meio da Equação 16, e são relacionadas na Tabela 10.

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,2n + 5520,33 \quad (16)$$

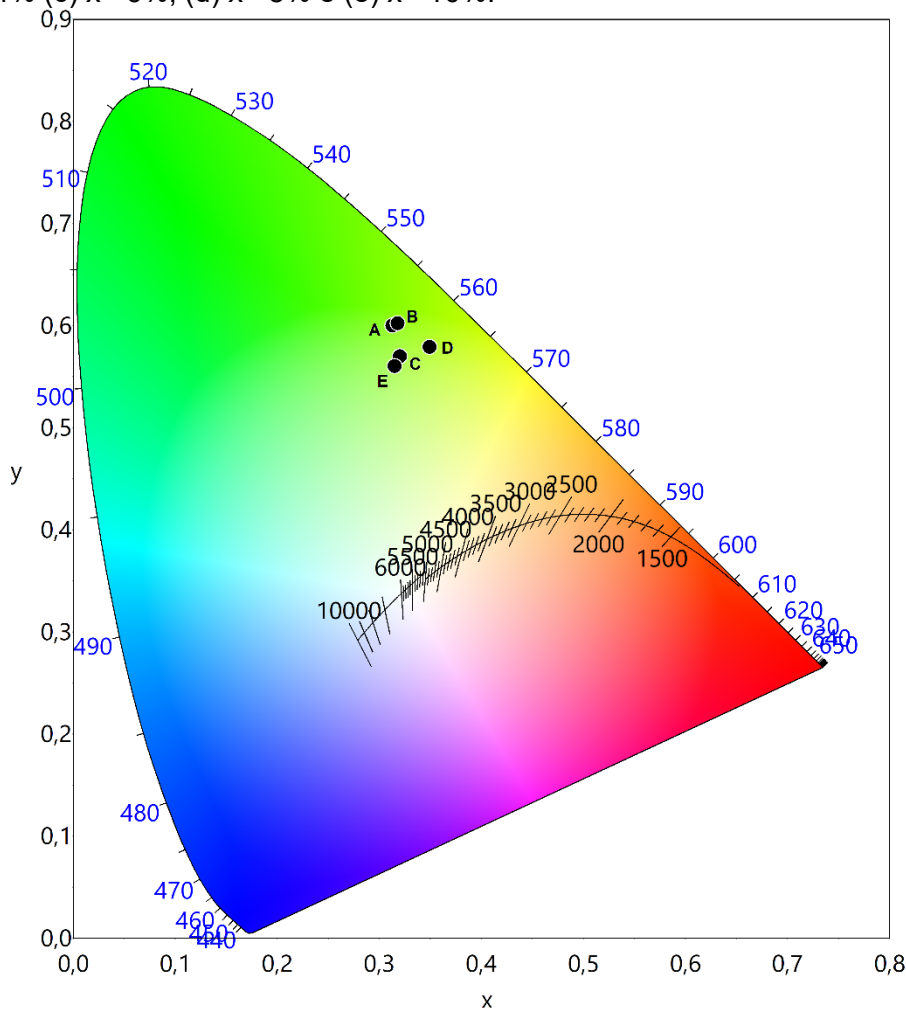
De modo que $n=(x-x_0)/(y-y_0)$ sendo que $x_0=0,332$ e $y_0=0,1858$ representam o epicentro de cromaticidade. A temperatura de cor correlacionada foi determinada para todos os materiais preparados.

Tabela 10. Coordenadas cartesianas de cor (x, y) e temperaturas de cor correlacionada (CCT).

Amostras	λ_{exc} (nm)	CIE	
		x	y
BaWO ₄ : 2 mol% Tb ³⁺	370	0,3128	0,6001
BaWO ₄ : 4 mol% Tb ³⁺	370	0,3179	0,6023
BaWO ₄ : 6 mol% Tb ³⁺	370	0,3202	0,5701
BaWO ₄ : 8 mol% Tb ³⁺	370	0,3494	0,5790
BaWO ₄ : 10 mol% Tb ³⁺	370	0,3150	0,5604
BaMoO ₄ : 2 mol% Tb ³⁺	370	0,2991	0,5977
BaMoO ₄ : 4 mol% Tb ³⁺	370	0,2964	0,6099
BaMoO ₄ : 6 mol% Tb ³⁺	370	0,2941	0,6083
BaMoO ₄ : 8 mol% Tb ³⁺	370	0,3041	0,6118
BaMoO ₄ : 10 mol% Tb ³⁺	370	0,3020	0,6211
BaWO ₄ : 2 mol% Eu ³⁺	394	0,5214	0,2836
BaWO ₄ : 4 mol% Eu ³⁺	394	0,6499	0,3431
BaWO ₄ : 6 mol% Eu ³⁺	394	0,3027	0,2231
BaWO ₄ : 8 mol% Eu ³⁺	394	0,3238	0,2441
BaWO ₄ : 10 mol% Eu ³⁺	394	0,5787	0,3055
BaMoO ₄ : 2 mol% Eu ³⁺	394	0,6105	0,334
BaMoO ₄ : 4 mol% Eu ³⁺	394	0,6148	0,3303
BaMoO ₄ : 6 mol% Eu ³⁺	394	0,6353	0,3400
BaMoO ₄ : 8 mol% Eu ³⁺	394	0,5763	0,3201
BaMoO ₄ : 10 mol% Eu ³⁺	394	0,6285	0,3406

Os diagramas de cromaticidade CIE dos fósforos $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$ (Figura 52) nota-se um espalhamento dos pontos na região do verde com o aumento da concentração de Tb^{3+} . Ainda assim estes materiais exibem comportamento cromático semelhante encontram-se localizados no diagrama CIE na mesma região no qual é oriunda das transições $4f^8$ do íon Tb^{3+} .

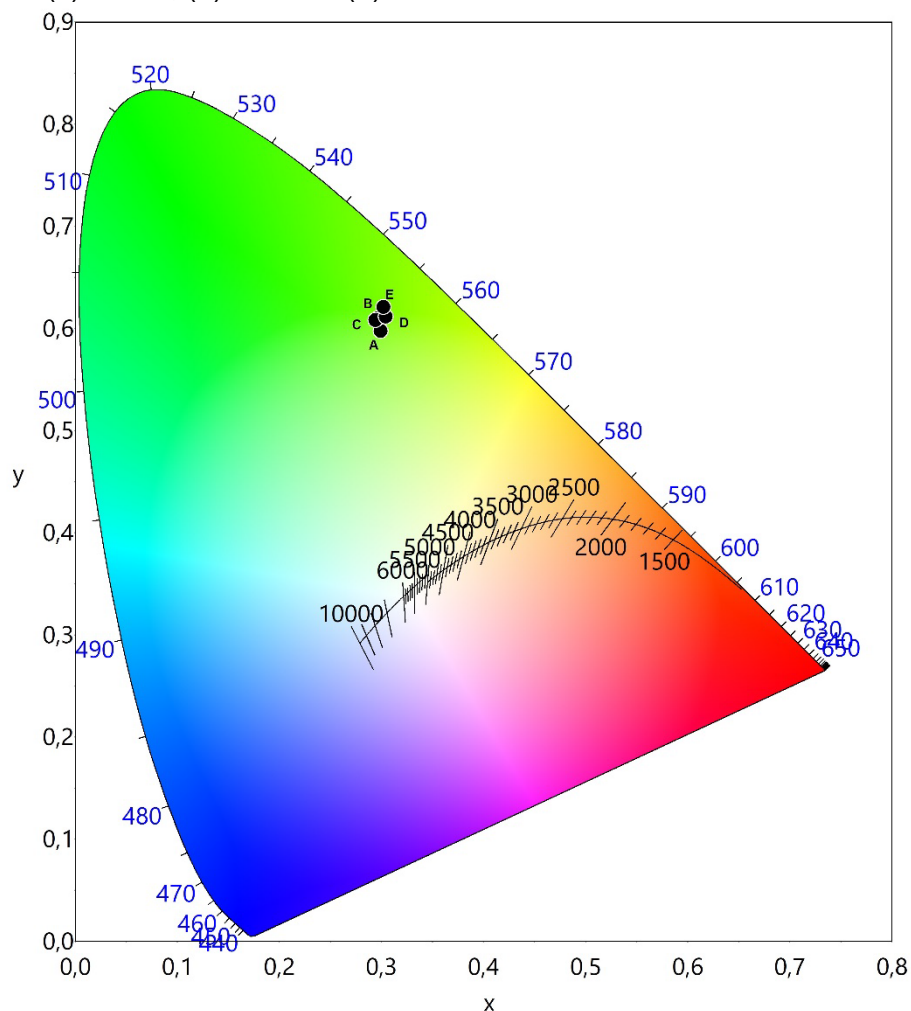
Figura 52. Diagrama de cromaticidade para a matriz de $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$, (a) $x= 2\%$, (b) $x= 4\%$ (c) $x= 6\%$, (d) $x= 8\%$ e (e) $x= 10\%$.



Fonte: O autor.

Os diagramas de cromaticidade CIE dos fósforos $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$ (Figura 54) observa-se com o aumento da concentração de Tb^{3+} os materiais apresentam comportamento cromático semelhante de forma concentrada no diagrama CIE na mesma região no qual é oriunda das transições $4f^8$ do íon Tb^{3+} .

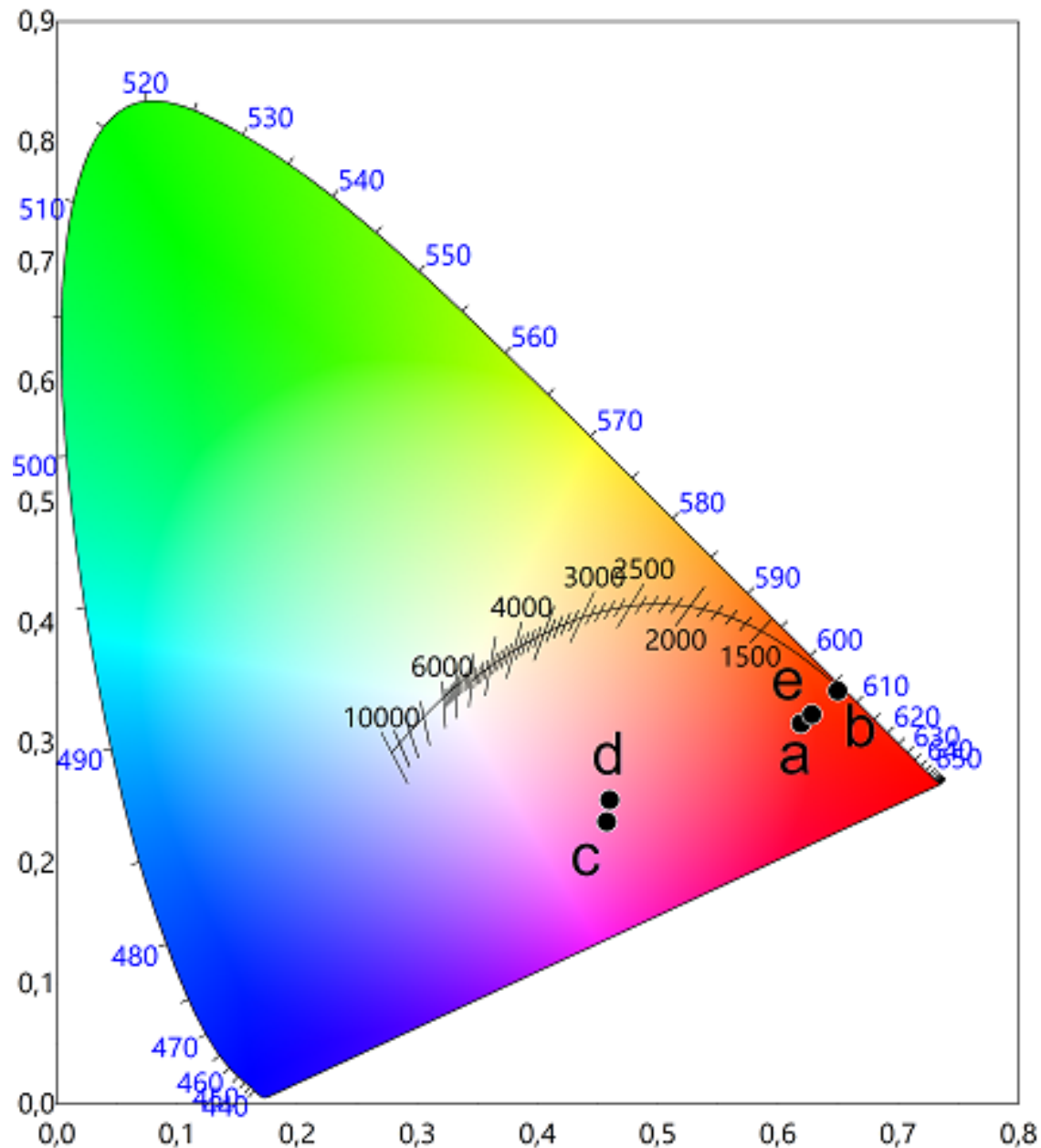
Figura 53. Diagrama de cromaticidade para a matriz de $\text{BaMoO}_4:x \text{ mol\% Tb}^{3+}$, (a) $x=2\%$, (b) $x=4\%$ (c) $x=6\%$, (d) $x=8\%$ e (e) $x=10\%$.



Fonte: O autor.

Observa-se nas coordenadas de cromaticidade na Figura 54 que os materiais excitados em 394 nm para a matriz $\text{BaWO}_4:x \text{ mol\% Eu}^{3+}$, exibem cores de emissão azul, rosa e vermelha. Para os fósforos dopado com 6 e 8% pontos “d” e “e”, respectivamente encontra-se deslocado à região azul devido a uma menor eficiência na transferência de energia da LMCT para o íon Eu^{3+} .

Figura 54. Diagrama de cromaticidade para a matriz de BaWO_4 :x mol% Eu^{3+} , (a) x= 2%, (b) x= 4% (c) x= 6%, (d) x= 8% e (e) x= 10%.

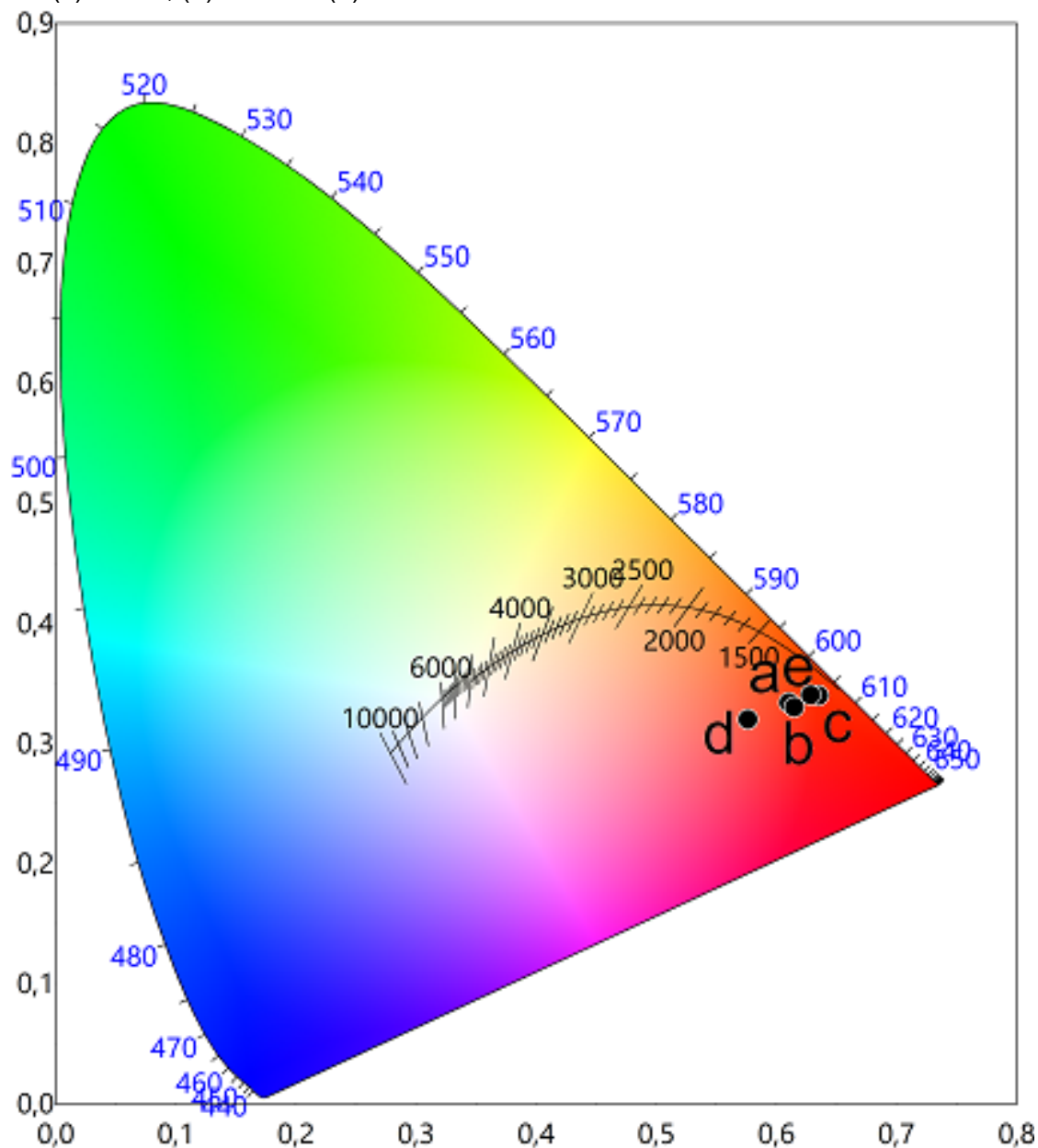


Fonte: O autor.

As coordenadas de cromaticidade de BaMoO_4 :x mol% Eu^{3+} (x = 2, 4, 6, 8, 10 mol%) foram apresentadas na Figura. 55. Pode ser visto claramente que as coordenadas cromáticas estão localizadas na região da luz vermelha. A ilustração da Figura. 55 mostra as coordenadas de cromaticidade, com o aumento da concentração do íon Eu^{3+} , a cor muda ligeiramente do laranja para a luz vermelha. Desta maneira, como também visto nos espectros de emissão, o estudo de coordenadas de cromaticidade sugere que a matrizes de BaWO_4 e BaMoO_4

dopadas com Eu^{3+} podem emitir alta eficiência no vermelho havendo potenciais aplicações em materiais luminescentes.

Figura 55. Diagrama de cromaticidade para a matriz de $\text{BaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$, (a) $x=2\%$, (b) $x=4\%$ (c) $x=6\%$, (d) $x=8\%$ e (e) $x=10\%$.



Fonte: O autor

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÃO

Foi realizada as sínteses através da técnica de coprecipitação para a preparação de nanopartículas de BaWO_4 e BaMoO_4 dopado com Eu^{3+} e Tb^{3+} . Com o estudo do DRX pode-se constatar a formação de um sistema nitidamente cristalino com picos de difração intensos estreitos e bem definidos, todos os pós apresentaram a fase desejada sem a presença de fase adicional. Nas composições de maior concentração na matriz de $\text{BaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ pode-se observar um alargamento dos picos indicando a diminuição do tamanho de cristalito. Para matriz de $\text{BaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ foi observado que no plano de maior intensidade (d_{112}) ocorre um fenômeno de aumento e diminuição sucessivas de cristalito com o acréscimo da dopagem na matriz.

As micrografias MEV das matrizes de BaWO_4 e BaMoO_4 mostram grãos com tamanho da ordem de micrômetros e morfologia porosa. O material com menor concentração de dopagem 2 mol% Eu^{3+} mostra dimensões micrométricas e morfologias inversas quando comparado com o material não dopado, o aumento da concentração de dopagem (10 mol% Eu^{3+}) possui aglomerações e um efeito indicando alterações de estrutura pela presença de material dopante. A matriz de $\text{BaMoO}_4:x\%\text{Tb}$ apresenta maior grupamento quando comparadas a matriz de $\text{BaWO}_4:x\%\text{Tb}$, e uma deformação quando comparado a matriz sem dopagem produzindo uma partícula disforme com acréscimo de material dopante.

Através do estudo de alteração da superfície e distribuição elementar realizado, também é possível concluir que o método para incorporação do ions TR^{3+} nas matrizes demonstrou ser eficaz, sendo notada a distribuição homogênea de íons dopantes.

As curvas de TG/DTG mostraram que o comportamento térmico das amostras analisadas é semelhante, diferenciando-se ligeiramente na região onde os eventos estão centrados nas perdas de massas.

Espectros de refletância revelaram que a estrutura de bandas dos cristais, são caracterizados por transições eletrônicas diretas bem definidas que é a natureza típica de materiais semicondutores cristalinos. Foi constatado uma variação nos valores de band gap com a concentração de íons TR^{3+} na rede

cristalina. Este comportamento pode ser relacionado à presença de diferentes densidades de defeitos nos cristais de BaWO_4 e BaMoO_4 , podendo ser atribuídos a defeitos nas superfícies e interfaces dos cristais, distribuição de tamanho médio, nos quais, estes fatores promoveram a formação de níveis de energia intermediários dentro do band gap.

Os espectros de excitação das matrizes BaWO_4 e BaMoO_4 dopadas com Eu^{3+} apresentaram perfis semelhantes expondo a presença das bandas de transferência atribuídas à LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$, bem como $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ e transições 4f-4f do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão destes fósforos com excitação na banda da matriz 394 nm, apresentaram picos originados das transições intraconfiguracionais 4f $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} (J: 0 – 4).

Os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ) para o material BaWO_4 dopado com 10 mol% de Eu^{3+} apresentou valor de Ω_2 em torno de $13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Já o material BaWO_4 dopado com 2,0 mol% de Eu^{3+} apresentou valor de Ω_2 em torno de $14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Estes resultados indicam que a matriz de BaMoO_4 induz maior influência nas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon opticamente ativo. O rendimento quântico intrínseco ($Q_{Ln}^{Ln} = 38 \%$) apresentou maior valor para o material $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ comparado ao análogo $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($Q_{Ln}^{Ln} = 24 \%$).

Os parâmetros de intensidade revelaram mudanças significativas no ambiente químico local Eu^{3+} e os cálculos de Q_{Ln}^{Ln} indicaram o rendimento quântico direto dos materiais, onde valores mais altos estão associados a vias não radiativas mais baixas. As medições de tempo de vida também diminuíram com o aumento da concentração de Eu^{3+} , sugerindo efeitos de extinção por meio do relaxamento cruzado de íons Eu^{3+} vizinhos. Os gráficos de coordenadas CIE (x, y) mostraram um comportamento de emissão predominante em materiais onde a luminescência da matriz hospedeira não foi observada, sendo um forte indicador de concentrações ótimas para emissão de Tb^{3+} e Eu^{3+} . Além disso, para os compostos investigados neste trabalho, para ambas as matrizes BaWO_4 e BaMoO_4 dopadas com concentração de 4% indicaram um bom rendimento quântico geral (58,1% e 78,1%, respectivamente) e emissão estreita, sendo bem adequado para aplicações de LEDs quando comparado a outros fósforos dopados com Eu^{3+} relatados na literatura.

Por fim de forma geral pode-se concluir que a síntese dos materiais pelo método da coprecipitação abordado neste trabalho foi realizado com sucesso e que o método de síntese utilizado atua para a estabilidade do produto final, bem como, o controle de parâmetros de concentração de dopagem, tamanho de cristalito, pureza, absorção óptica e variação de band gap.

REFERÊNCIAS

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AFANASIEV, P.; ***Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals***. Mater. Lett. 61, 2007, 4622.

ALDERTON, David. **X-Ray Diffraction (XRD)**. Encyclopedia Of Geology, p. 520-531, 2021. Elsevier.

ALENCAR, L.D.; ***Preparation, characterization and catalytic application of Barium molybdate (BaMoO₄) and Barium tungstate (BaWO₄) in the gas-phase oxidation of toluene***. Ceramics International, v. 43, n. 5, p. 4462-4469, abr. 2017.

ALMEIDA, C. R. R.; ***Síntese e caracterização das propriedades fotoluminescentes do CaMoO₄ dopado com terras raras obtidos pela técnica de spray pirolise ultrassônico***. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2017.

ARRUDA, JOALDO GARCIA; ***Propriedades estruturais e estudos fotoluminescentes de complexos B-dicetonatos nas regiões do visível e infravermelho próximo***, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2019.

ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T.; ARMSTRONG, F.A.; ***Shriver & atkins. Inorganic chemistry***. 5. ed. W.H. Freeman and Company. New York. 2010.

AZÁROFF, L.V.; ***Elements of X-ray Crystallography***, Nova Iorque: McGraw Hill Co., 342p., 1958.

BARBOSA, H. P.; ***Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação***. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

BARBOSA, H. P.; ***Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstatos dopadas com íons terras raras***. São Paulo, 2013. Tese de Mestrado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

BARROS, B.S.; LIMA, A.C.; SILVA, Z.R.; MELO, D.M.A.; ALVES, S.JR. ***Synthesis and photoluminescent behavior of Eu³⁺ doped alkaline-earth tungstates***. Journal of Physics and Chemistry of Solids. nº. 73. p. 635–640. 2012.

BENOÎT, Glorieux; VÉRONIQUE, Jubera; ARNAUD, Apeceixborde; ALAIN, Garcia. ***Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors***:

illustration on $aln(mo_4)_2$ compounds (a = alkali cation, In = lanthanides, $m = w, mo$). *Solid State Sciences*, v. 13, n. 2, p. 460-467, fev. 2011

BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra.** *Coord. Chem. Rev.*, v. 295, p. 1-45, 2015.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials.** Heidelberg: Springer, 1994, 232p.

BLASSE, G.; KEMMLER-SACK, S., **Low-temperature luminescence in Eu^{3+} -doped tungstates of the perovskite stacking-variant type.** *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, v. 87, n. 4, p. 352-355, 1983.

BOUZIDI C.; M. FERHI, H. ELHOUCHE; M. FERID; **Spectroscopic properties of rare-earth (Eu^{3+} , Sm^{3+}) doped $BaWO_4$ powders**, *Journal of Luminescence*, Volume 161, 2015.

BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTÔNIO, E.E.S.; **Luminescence phenomena involving metal enolates.** In: ZABICKY, J. *The Chemistry of Metal Enolates*, Part 1. England, John Wiley & Sons, 2009.

BRITO, HERMI, LIU, G.; **Crystal field influence on the $^8S_{7/2}$ ground state splitting of Bk^{4+} in CeF_4 .** *The Journal of Chemical Physics*. 2000.

BÜNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K.; **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.** v. 50, Elsevier, 2016.

BUNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. COORD; **Taking advantage of luminescent lanthanide ions**; *Chem. Rev.* v. 34. n. 12. p. 1048-1077. 2005.

BUNZLI, J.C.G.; COMBY, S.; CHAUVIN, A.S.; VANDEVYVER, C.D.B.; **New Opportunities for Lanthanide Luminescence.** *Journal of rare earths*. v. 25. p. 257- 274. 2007.

CARNALL, W.T., GOODMAN, G.L., RAJNAK, K., RANA, R.S. **A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 .** *J. Chem. Phys.* v. 90, p. 3443-3457, 1989.

CAVALCANTE, L.S., V.M. LONGO, J.C. SCZANCOSKI, M.A.P. ALMEIDA, A.A. BATISTA, J.A. VARELA, M.O. ORLANDI, E. LONGO, M. SIU LI; **Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of $CaWO_4$ crystals** *Cryst. Eng. Comm.* 14 (2012) 853–868.

CHEN, D.; SHEN G.; TANG K.; ZHENG H.; QIAN Y.; **Low-temperature synthesis of metal tungstates nanocrystallites in ethylene glycol**. Materials Research Bulletin, v. 38, p. 1783-1789, 2003.

CHEN, S.-J.; LI, J.; CHEN X.-T.; HONG J.-M.; XUE Z.; YOU X.-Z. **Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO_4 nanoparticles**. Journal of Crystal Growth, v. 253, p. 361-365, 2003.

CHO, S; **Photoluminescence properties of $\text{BaMoO}_4\text{:RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu, Sm, Dy, Tb, Tm}$) phosphors**. Journal of the Korean Physical Society 69, 1479–1484 2016.

COTTON, S.; **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1.ed. Chichester, UK, John Wiley & Sons, 2006. ISBN: 978-0-470-01006-8.

COX, A.; SANGSTER, M.J.L.; **Vegard's rule and volumes of formation for impurity ions**. Journal of Physics C: Solid State Physics, v.18, n. 36, p. 1123-1126, 1985.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.; **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. Química Nova. v.21, n.3, p.300–311, 1998.

DALMASCHIO, RIBEIRO C. J.; **Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism**. Nanoscale, n. 2, p. 2336– 2345, 2010.

DELANEY, C., FINCH, E.; **Radiation detectors physical principles and applications**, New York: Oxford Science, 1992.

DELUCA, J. A.; **A Introduction to luminescence in inorganic solids**. Journal of Chemical Education. v. 57, Issue 8, p. 541-545. New York, 1980.

DHOBLE, S.J.; PODE, R.B., **Photoluminescence in $\text{CaWO}_4\text{:Bi}^{3+}$, Eu^{3+} material**. Physica Status Solidi B Basic Solid State Physics, v. 203, n. 2, p. 571-577, 1997.

DIEKE, G.H.; **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. Nova Iorque: Wiley Interscience, 1968, 401 p.

DORENBOS, P. **Charge transfer bands in optical materials and related defect level location**. Optical Materials, v. 69, p. 8-22, 2017.

DUAN, HUAN; RUIRUI CUI; MIN ZHANG; CHAOYONG DENG; **Photoluminescence properties and energy transfer studies of $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5\text{:Sm}^{3+}$, Eu^{3+} orange-red phosphors**, Optik, Volume 238, 2021.

EDA K., UNO Y., NAGAI N., SOTANI N., CHEN C.; **Structure-Inheriting Solid-State Reactions Under Hydrothermal Conditions**, J. Solid State Chem., 179 1453–8 (2006).

EGHBALI-ARANI, S. POURMASOUD, F. AHMADI, M. RAHIMI-NASRABADI, V. AMERI, A. SOBHANI-NASAB. **Optimization and detailed stability study on coupling of CdMoO₄ into BaWO₄ for enhanced photodegradation and removal of organic contaminant Arab. J. Chem.** (2018).

FEDERICO A. R., SEAN P. C., LEOPOLDO S., RICHARD L. B.; **Structural disorder in AMoO₄ (A = Ca, Sr, Ba) scheelite nanocrystals**, Inorganic Chemistry 2014, pp 1056-1061.

FERRAZ, C. M.; **Purificação e preparação do cristal semicondutor de iodeto de bismuto para aplicação como detector de radiação**, São Paulo, 2016, 77p. Dissertação de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo.

FONGER W.H.; STRUCK C.W.; **Eu³⁺ ⁵D resonance quenching to the charge-transfer states in Y₂O₃S, La₂O₃S, and LaOCl**. J. Chem. Phys., 1970.

FORSBERG, J.; **Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands**. Coordination Chemistry Reviews . v. 10. n. 1-2. p. 195-226. 1973.

GABBOTT, P.; **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Blackwell Publishing Ltd, 2008. DOI: 10.1002/9780470697702.

GAIOLO, EDSON L. et al.; **Blue-Emitting MWO₄:Tm³⁺ (M: Sr, Ba) Phosphors Prepared by Coprecipitation Method at Room Temperature**. J. Braz. Chem. Soc., São Paulo , v. 31, n. 11, p. 2430-2438, Nov. 2020.

GAO, Z.Y., SUN, W., HU, Y.H., LIU, X.-W.; **Surface energies and appearances of commonly exposed surfaces of scheelite crystal Trans. Nonferr. Met. Soc.**, 23 (2013), pp. 2147-2152.

GLUSKER, J.P.; TRUEBLOOD, K.N.; **Crystal structure analysis**, 3. ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 276p., 1972.

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., MICHAEL, J.R., RITCHIE, N.W.M., SCOTT, J.H.J., JOY, D.C.; **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4 ed. Springer-Verlag New York, 2018.

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., MICHAEL, J.R., RITCHIE, N.W.M., SCOTT, J.H.J., JOY, D.C.; **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4 ed. Springer-Verlag New York, 2018. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GOVIND, B. V., MUHAMMED SHAFEEQ, SWAYAM KESARI.; **Triple molybdates and tungstates scheelite structures: Effect of cations on structure, band-gap**

and photoluminescence properties, Journal of Alloys and Compounds, Volume 865, 2021.

GUA S., SUNA S.P., LIA X.P., LEIA W.N., RASHAD M.; **The structure and stability of the low-index surfaces of $D8m\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ by first-principles calculations**, Ceram. Int. 46 (2020) 877–887.

GÜNZLER, H., WILLIAMS, A.; **Handbook of Analytical Techniques**. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.

HAN, M., GAO, X., SU, J. Z., NIE, S.; **Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules**, 2001, Jul;19(7):631-635.

HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S.; **Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications**. Journal of Photochemistry Reviews. v. 5. p. 183-202. 2004.

HAZEN, R. M., FINGER, L. W., MARIATHASAN, J. W. E.; **High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1985, 46(2): 253–263.

HU, G. B., et al.; **Synthesis of crystallized barium molybdate film via chemical solution processing**. Ferroelectrics. 357, 2007, 201.

HU, Y., GAO Z., SUN W., LIU X.; **Anisotropic surface energies and adsorption behaviors of scheelite crystal Colloids Surf. A**, 415 (2012), p. 439-448.

ISOLANI, P. C.; **Terras raras: aplicações industriais e biológicas**. Quím. Nova. 2005, vol.28, n.1, pp.111-117. ISSN 1678-7064.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry; **Issued by the Division of Chemical Nomenclature and Structure Representation in collaboration with the Division of Inorganic Chemistry**, IUPAC RECOMMENDATIONS 2005.

IUPAC; **Solubility Data Project: Solubility Data Series, International Union of Pure and Applied Chemistry**. Oxford: Pergamon Press. 1979-1992.

JONG, S. C.; **Nanocrystalline Materials: Their synthesis-structure-property relationships and applications**. 2. ed. Cidade Elsevier, 2013. Cap. 4, Lanthanide-doped nanoparticles: synthesis, property, and application. p. 121-160.

JUDD, B.R.; **Optical absorption intensities of rare earth ions**. Physics Review Letters. v. 127. p. 750. 1962.

JÜSTEL, T., HANS N., RONDA, C.; **New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays**, Angewandte Chemie International Edition Vol. 37, 1998,

KANG, H. R.; **Computational Color technology**. SPIE Press, 2006.

KASAP, S.O.; **Principles of electronic materials and devices**. 3 ed. New York. Mc Graw Hill. 2006.

KISELEV A.P., SHMURAK, S.Z., B.S. RED'KIN, V.V. SINITSYN, I.M. SHMYT'KO, E.A. KUDRENKO, E.G. PONYATOVSKIĖ.; **Evolution of the Spectral Response of Amorphous Europium Molybdate under Annealing**; published in *Fizika Tverdogo Tela*, 2006, Vol. 48, No. 8, pp. 1458–1466.

KNOLL, G.; **Radiation Detection and Measurement**, 2 ed., New York: John Wiley, 1989.

KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, G.E.S. **Photoluminescence behavior of the Sm^{3+} and Tb^{3+} ions doped into the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix prepared by the pechini and ceramic methods**, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, n. 6, p. 890-896, 2004.

KUBELKA, P., MUNK, F., Z. **Tech. Phys.** 12 (1931) 593–603.

LAKOWICZ, J.R.; **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. Ed. Baltimore, Maryland, USA. Springer. 2006.

LEE, J.D.; **Química Inorgânica**. 3. Ed. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo. 1980.

LEI, F.; YAN, B.; **$\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) submicro-phosphors**. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 4, p. 855-862, 2008.

LIM, C.S., **Solid-state metathetic synthesis of BaMoO_4 ($M = \text{W}, \text{Mo}$) assisted by microwave irradiation**. *J. Ceram. Process Res.* 12 (2011) 544–548.

LIM, CHANG; **Preparation, micromorphology and optical properties of $\text{SPION}/\text{BaWO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ composites via cyclic microwave-assisted metathetic route**. *Asian Journal of Chemistry*. 2014.

LIVERI, V.T.; **Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems**. Palermo, Itália. Springer, 2006.

LONGO, V.M., L.S. CAVALCANTE, E.C. PARIS, J.C. SCZANCOSKI, P.S. PIZANI, M. SIU LI, J. ANDRÉS, E. LONGO, J.A. VARELA; **Hierarchical Assembly of CaMoO_4 Nano-Octahedrons and Their Photoluminescence Properties** *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5207–5219.

LOVISA, L.X; FERNANDES, Y.L.R.L; GARCIA, L.M.P; BARROS, B.S; LONGO, E; PASKOCIMAS, C.A; BOMIO, M.R.D; MOTTA, F.V; **$\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped ZnMoO_4 phosphor with tunable photoluminescence and energy transfer processes**, *Optical Materials*, Volume 96, 2019.

LUIZ, JOSÉ EDUARDO MONTEIRO DE SÁ; FELINTO, MARIA CLAUDIA FRANÇA DA CUNHA. **Estudo das propriedades espectroscópicas de matrizes de uranio**

dopadas com európio. Transferência de energia entre o 'U'O IND.2 POT.2+' e o 'EU POT.3+'. 2007.Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LUND, J., OLSCHNER, F., A. I. T. BURGER.; **Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications**, Semiconductors and Semimetals, vol. 43, San Diego: Academic Press, 1995.

LYLE, S.J.; RAHMAN, M.M.; **Complexometric titration of yttrium and a the lanthanons** I. Talanta. v. 10. p. 1177-1182. 1963.

MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; **Dióxido de estanho nanoestruturado: Síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas**. Química Nova. v.26, n.6, p.855–862, 2003.

MAGOMEDOV, M.N.; **On the deviation from the Vegard's law for the solid solutions, Solid State Communications**, Volume 322, 2020.

MAKIYAMA, L. A.; **Processos de conversão ascendente de energia entre íons terras-raras em vidros como parte ativa de dispositivos: correlação entre coordenadas de cor e dose de radiação gama**, Recife, 2016, 107p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2016.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D.; **Intensities of 4f-4f transitions in glass materials**. Quim. Nova. v. 26. n. 6. p. 889-895. 2003.

MAO, YUQIN; WEI, JIANGANG; ZOU, YONGJIN; ZHU, LU-PING; **Controllable synthesis, characterization and photoluminescent properties of flower-like BaMoO₄ hierarchical architectures**. Cryst. Eng. Comm. 2020.

MARQUES P. A., TANAKA M. T. S., MELO D. M. A., LEITE E. R., E.; **Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Eu³⁺ Doped in BaMoO₄**. J. Fluoresc.,18, 239–45 (2008).

MARTINS J. F. T.; **Influência de defeitos e da qualidade superficial no desempenho do cristal de iodeto de mercúrio aplicado como detector de radiação**. São Paulo, 2015, 85p. Dissertação de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo.

MARTINS, G. M.; **Síntese e Caracterização de Molibdatos de Metais de Transição**. Minas Gerais, 2017, 106p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas – Departamento de Química – Universidade Federal de Ouro Preto.

McGREGOR D., H HERMON. **Room-temperature compound semiconductor radiation detector**. Nucl. Instr and Meth. Phys. Res., vol. A395, p. 101 - 124, 1997.

MCGUFF PE, BUSHNELL D, SOROFF HS, DE-TERLING RA.; ***Studies of the surgical applications of laser (light amplification by stimulated emission of radiation)***. Surg Forum. 1963, v.14, p.143–145.

MEDIAVILLA, M.; MELO, L.; DIAZ, Y.; BRITO, J. L.; ALBORNOZ, A.; SOLANO, R.; ***Influence of the acid sites density in the acetone transformation over bifunctional Pt/H[Ga]ZSM5 catalysts***. Microporous Mesoporous Mater. v. 102. n. 1-3. p. 86-94. 2007.

MENG, Q.; HUA, R.; CHEN, B. ***Study on luminescent properties of Eu^{3+} doped Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ nanophosphors prepared by co-precipitation***. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 11, n. 1, p. 182-188, 2011.

MERÍZIO, L.G.; ***Design de materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ com luminescência persistente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese***. 2019.178 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

MISHRA, V. et. al.; ***Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials***. Materials Science in Semiconductor Processing, (86) 151-156, 2018.

MONDAL, K.C.; J. MANAM; ***Investigation of photoluminescence properties, thermal stability, energy transfer mechanisms and quantum efficiency of $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors***. J. Lumin., 2018.

MORALES, A.E., MORA, E.S., PAL, U.; ***Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*** Rev. Mex. 53 (2007) 18–22.

MORENO I, SUN CC.; ***Modeling the radiation pattern of LEDs***. Opt Express. 2008, v.16, p.1808–1819.

MUNIZ, ELAINE CRISTINA. ***Metalosupramoléculas discretas e Metal Organic Frameworks (MOFs) baseados em íons lantanídeos: design, síntese, caracterização e propriedades***. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

NEERAJ, S., KIJIMA N., CHEETHAM, A. K.; ***Novel Red Phosphors for Solid-State Lighting: The System $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$)***, Chem. Phys. Lett., 387[1–3] 2–6 (2004).

NOGUEIRA, Içamira Costa.; ***Fotoluminescência Dos Compostos ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x$) MoO_4 Sintetizados Com Diferentes Solventes***. São Carlos, 2013. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo. Universidade Federal De São Carlos – UFSCAR.

OFELT, G.S.; ***Intensities of crystal spectra of rare earth ions***. Journal Chemical Physics. v. 37. p. 511. 1962.

OLIVEIRA M.C, GRACIA, L., NOGUEIRA, I.C., CARMO GURGEL M.F., MERCURY J.M.R., LONGO E., ANDRÉS J.; ***Synthesis and morphological transformation of BaWO₄ crystals: experimental and theoretical insights***, Ceram. Int. 42 (2016) 10913–10921.

PAGANINI, PAULA P.; RODRIGUES, LUCAS C.V.; NAKAMURA, LIANA K.O.; BRITO, HERMI F.; FELINTO, MARIA C.F.C. ***Synthesis and luminescence properties of TiO_{sub}(2)TiO₂@SnO_{sub}(2) nanoparticles doped with terbium***. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON f-ELEMENTS, 9th, September 6-9, 2015, Oxford, UK.

PARADISO, R., PROIETTI, S; ***Light-Quality Manipulation to Control Plant Growth and Photomorphogenesis in Greenhouse Horticulture: The State of the Art and the Opportunities of Modern LED Systems***. J Plant Growth Regul 2021.

PEDROSO, C. C. S.; ***Investigação da luminescência persistente dos materiais Lu₂O₃:TR³⁺, M (TR, M: Pr, Hf^{IV}; Eu, Ca²⁺ ou Tb, Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas***. 2017. 237p. Tese (Doutorado em Química) Universidade de São Paulo, São Paulo.

PEDROSO, C.C.S.; CARVALHO, J.M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F.; ***Rapid and energy saving microwave-assisted solid-state synthesis of Pr³⁺, Eu³⁺ or Tb³⁺ Doped Lu₂O₃ persistent luminescence materials***. Applied Materials & Interfaces, 8, 19593–19604 (2016).

PHURUANGRAT, ANUKORN; THONGTEM, TITIPUN; THONGTEM, SOMCHAI; ***Precipitate synthesis of BaMoO₄ and BaWO₄ nanoparticles at room temperature and their photoluminescence properties***. Superlattices and Microstructures. 2012.

POOKMANEE, P.; KHANTHA, C.; PHANICHPHANT, S.; ***Barium titanate nano powders prepared from the modified oxalate co-precipitation method***. Materials Science , v. 561/565, p. 515-518, 2007.

PRASAD NARAYAN PATIL, UMA SUBRAMANIAN, M. JEYAKANTHAN. ***Enhanced blue emission of CaWO₄ in BaWO₄/CaWO₄ nanocomposite***. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, Volume 31, Number 9, Page 7260

QUIRINO W. G; ***Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos (beta)-dicetonatos de***

terras-raras. Tese de doutorado, 2007 Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO.

QUIRINO, W.G.; LEGNANI, C.; DOS SANTOS, R.M.B.; TEIXEIRA, K.C.; CREMONA, M.; GUEDES, M.A.; BRITO, H.F.; **Electroluminescent devices based on rare-earth, tetrakis β -diketonate complexes**. Thin Solid Films, v. 517, n. 3, p. 1096-1100, 2008.

RADDAOUI, Z. R. LAHOULI, S. E. L. KOSSI, J. DHAHRI, K. KHIROUNI, K. TAIBI.; **Structural and thermoelectric properties of $Ba_{0.97}Nd_{0.0267}Ti_{0.95}W_{0.05}O_3$ ceramics**. J. Alloys Compd., 765, 2018.

RADDAOUI, Z. R. LAHOULI, S. E. L. KOSSI, J. DHAHRI, K. KHIROUNI, K. TAIBI.; **Raman scattering and fluorescent behaviors in $Ba_{0.96}Nd_{0.0267}Ti_{(1-x)}W_xO_3$ ($x = 0.00$ and $x = 0.05$) ceramics**, Journal of Molecular Structure, Volume 1230, 2021.

RODRIGUES, L.C.V.; **Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras**. São Paulo, 2012. 207p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

ROMERO, J. H. S.; **Efeito de compensação de cargas nas propriedades luminescentes dos materiais $BaWO_4:Eu^{3+}$ e $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$** . Universidade Estadual Paulista – UNESP – Araraquara, 2013.

ROSA, L. H. Z. R.; **Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio**. São Paulo, 2011, 49p. Monografia. Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista.

RUSSELL, John B.; **Química Geral** vol.1, São Paulo: Pearson Education do Brasil, Makron Books, 1994.

RYU, J.H; YOON, J.-W.; SHIM, K.B.; **Blue-luminescence of nanocrystalline MWO_4 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$) phosphors synthesized via a citrate complex route assisted by microwave irradiation**. Electrochemical and Solid-State Letters, v. 8, n. 5, p. D15-D18, 2005.

SADIQ, M.M.J., NESARAJ A.S.; **Soft chemical synthesis and characterization of $BaWO_4$ nanoparticles for photocatalytic removal of Rhodamine B present in water sample** J. Nanostruct. Chem. 05 (2015) 45–54.

SALVADOR, F. F. S.; **Desenvolvimento de nanomateriais luminescentes de óxido de estanho e óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para aplicações biológicas**. São Paulo, 2019. Tese de Mestrado – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) – Universidade de São Paulo.

SCHIMID, G.; **Nanoparticles: From theory to application**. 1.ed. Essen, Germany. Wiley-VCH, 2004. cap. 1, general introduction. p. 1-4.

SCZANCOSKI, J.C., CAVALCANTE L.S., MARANA N.L., SILVA R.O., TRANQUILIN R.L., JOYA, M.R., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., SAMBRANO J.R., SIU M. Li, LONGO E., ANDRÉS J.; **Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders**. Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 614–624.

SHANNON, R.D.; **Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**. Acta Crystallographica Section A, v.32, n. 1, p.751-767, 1976.

SHI Y.S; B. QUAN; Q.J NING; S. Y CAO; J.J SHI; C. DONG; **Photoluminescent properties and Judd–Ofelt analysis of novel Na_{0.5}Sr_{0.25}NbO₃:Eu³⁺ red phosphor with high quantum efficiency**. Mater. Res. Bull., 2018.

SHIVAKUMARA C., ROHIT SARAF, SUKANTI BEHERA, N. DHANANJAYA, H. NAGABHUSHANA, **Synthesis of Eu³⁺-activated BaMoO₄ phosphors and their Judd–Ofelt analysis: Applications in lasers and white LEDs**, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 151, 2015.

SHOEMAKER, D.; GARLAND, C.; NIBLER, J. **Experiments in Physical Chemistry**, 6. ed. Nova Iorque: McGraw Hill Co., 472p., 1996.

SILVA, A. C.; **Utilização de Diodos para Obtenção de Energia Elétrica**, Rio Grande do Norte, 2019, 39p. Monografia. Centro de Tecnologia – Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do – UFRN.

SILVA, ELTON CLEMENTINO; PAOLA, MARIA VALÉRIA ROBLES VELASCO; MATOS, JIVALDO DO ROSÁRIO.; **Análise térmica aplicada à cosmetologia**. Rev. Bras. Cienc. Farm., São Paulo , v. 43, n. 3, p. 347-356, Sept. 2007

SOUSA, J. F.; **Luminescência e transferência de energia Er³⁺ → Dy³⁺ em vidros fluorogermanato**. Maceió, 2019, 105p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física – Universidade Federal de Alagoas.

SOUSA. Afrânio Manoel; **Simulação atomística das manganitas h-RMnO₃ (R = Er, Tm, Yb, Lu, In e Sc) puras e dopadas com metais de transição e terras raras**. 2018. 97 f. Tese (Doutorado em Física)-Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2018.

SYLVAIN LE TONQUESSE, MATHIEU PASTUREL, VALERIE DEMANGE, AKHIL TAYAL, PIER LORENZO SOLARI, CARMELO PRESTIPINO, **X-ray absorption study on the origin of the deviation from Vegard's law for U(Al_{1-x}Ge_x)₃ solid solution**, Journal of Nuclear Materials, V. 526, 2019.

TEOTÔNIO, E.E.S.; **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. São Paulo, 2004. 216p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

TRANQUILIN, R. L.; **Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas**. Tese de mestrado, São Paulo, Universidade Estadual Paulista 2009.

VATS, BAL GOVIND; MUHAMMED SHAFEEQ; SWAYAM KESARI; **Triple molybdates and tungstates scheelite structures: Effect of cations on structure, band-gap and photoluminescence properties**, Journal of Alloys and Compounds, Volume 865, 2021.

VÉRTES, A., S. NAGY e K. Z.; **Handbook of nuclear chemistry: chemical application of nuclear reactions and radiations**, Dordrecht: Kluwer Academic Pub, 2003.

VITOLA, V. D. MILLERS, K. SMITS, I. BITE, A. ZOLOTARJOVS. **Recent progress in understanding the persistent luminescence in SrAl₂O₄:Eu,Dy** Opt. Mater., 87 (2019), p. 48.

WANG, X.; XU H.; WANG H.; YAN H.; **Morphology-controlled BaWO₄ powders via a template-free precipitation technique**. Journal of Crystal Growth, v. 284, n 1/2, p. 254-261, 2005.

WELCH AJ, TORRES JH, CHEONG WF.; **Laser physics and laser-tissue interaction**. Tex Heart Inst J. 1989; v.16, p. 141-149.

WYBOURNE, B. G.; **Spectroscopic properties or rare earths**. New York: John Wiley & Sons, 1965, 236 p.

YAMAGATA, CHIEKO, E. D. R.MISSO, A. M. ; SILVA, F. S.; **Recent Advances in Synthesis of Lanthanum Silicate Apatite Powders as New Oxygen-Ion Conductor for IT-SOFCs: A Review. Recent Advances in Synthesis of Lanthanum Silicate Apatite Powders as New Oxygen-Ion Conductor for IT-SOFCs: A Review**. 1ed.Sharjah: Bentham Science, 2017, v. 1, p. 42-69.

YANG, T.; ZAO, H.; HAN, J.; XU, N.; SHEN, Y.; DU, Z.; WANG, J.; **Synthesis and densification of lanthanum silicate apatite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell via co-precipitation method**. J. Eur. Ceram. Soc., 2014, 34, 1563-1569.

YONGSHENG SHI, JINGJUN SHI, CHEN DONG, **Luminescence characteristics and J-O analysis of BaWO₄:3%Sm³⁺ crystal for yellow phosphors**, Ceramics International, Volume 43, Issue 18, 2017.

YOU, C. L. YUE, C. COLON, F. FERNANDEZ-MARTINEZ, L. LIN, M. GAO. ***Characterization and photoluminescence properties of $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)$: novel silver based scheelite-type compounds***, J. Lumin., 210, 2019, pp. 255-260.

YUHAN XIA; ZOU XIANGYU; ZHANG HONGBO; ZHAO MENGJIE; MENG SHUO; SU CHUNHUI; JING SHAO; ***Luminescence properties of Eu^{3+} doped BaMoO_4 transparent glass ceramics***, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 500, 2018.

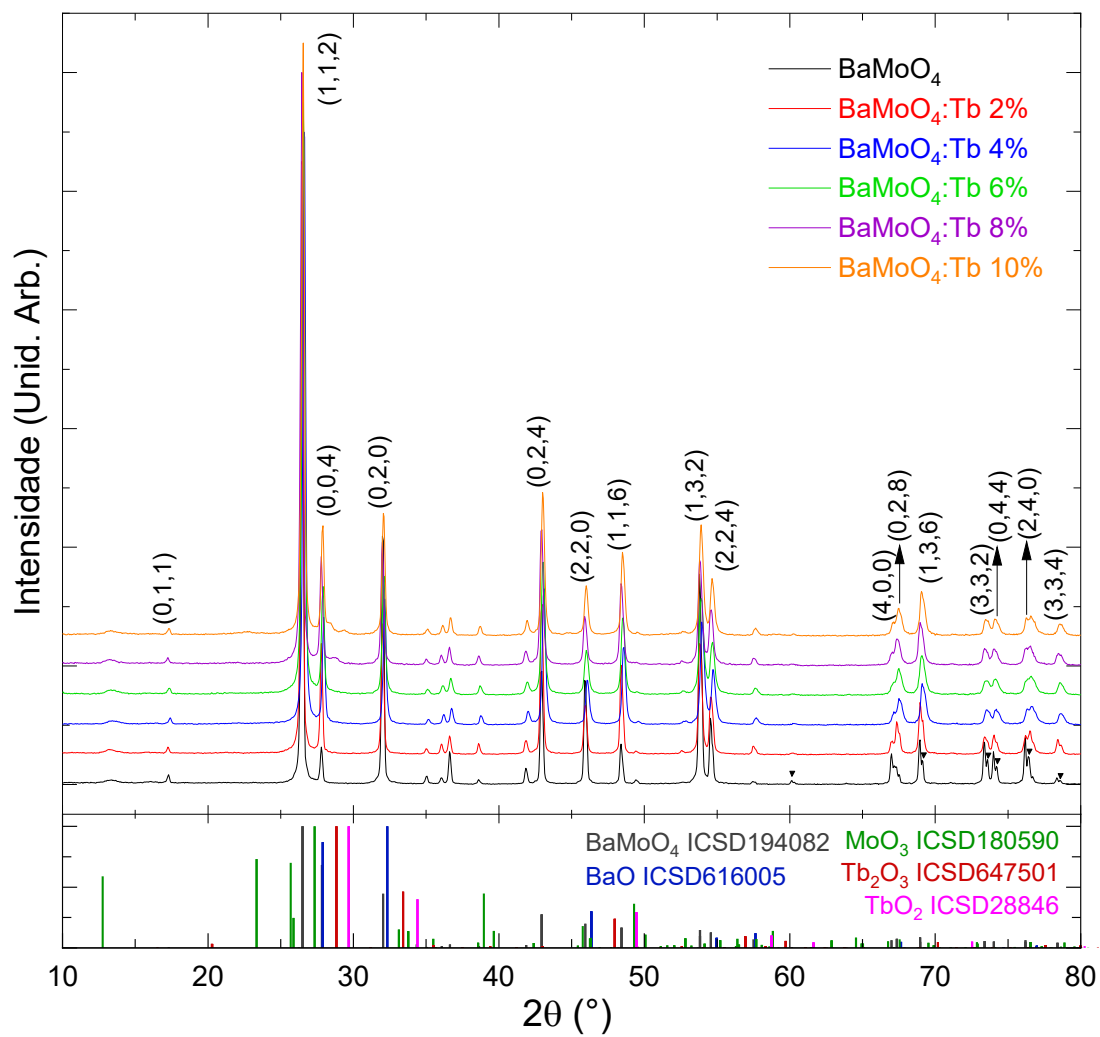
ZAWAWI, S.M.M., R. YAHYA, A. HASSAN, H.N.M.E. MAHMUD, M.N. DAUD; ***Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO_4 ; $\text{M}=\text{Ni, Ba, Bi}$) synthesized by a sucrose-templated method***. Chem. Cent. J. 07 (2013) 80.

ZHANG, Y.; ***Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4*** . Physical Review B. 20, 1998, 738.

ZHIGUO XIAW, DAIMEI CHEN.; ***Synthesis and Luminescence Properties of $\text{BaMoO}_4:\text{Sm}^{3+}$ Phosphors***; J. Am. Ceram. Soc.,93[5] 1397–1401 (2010).

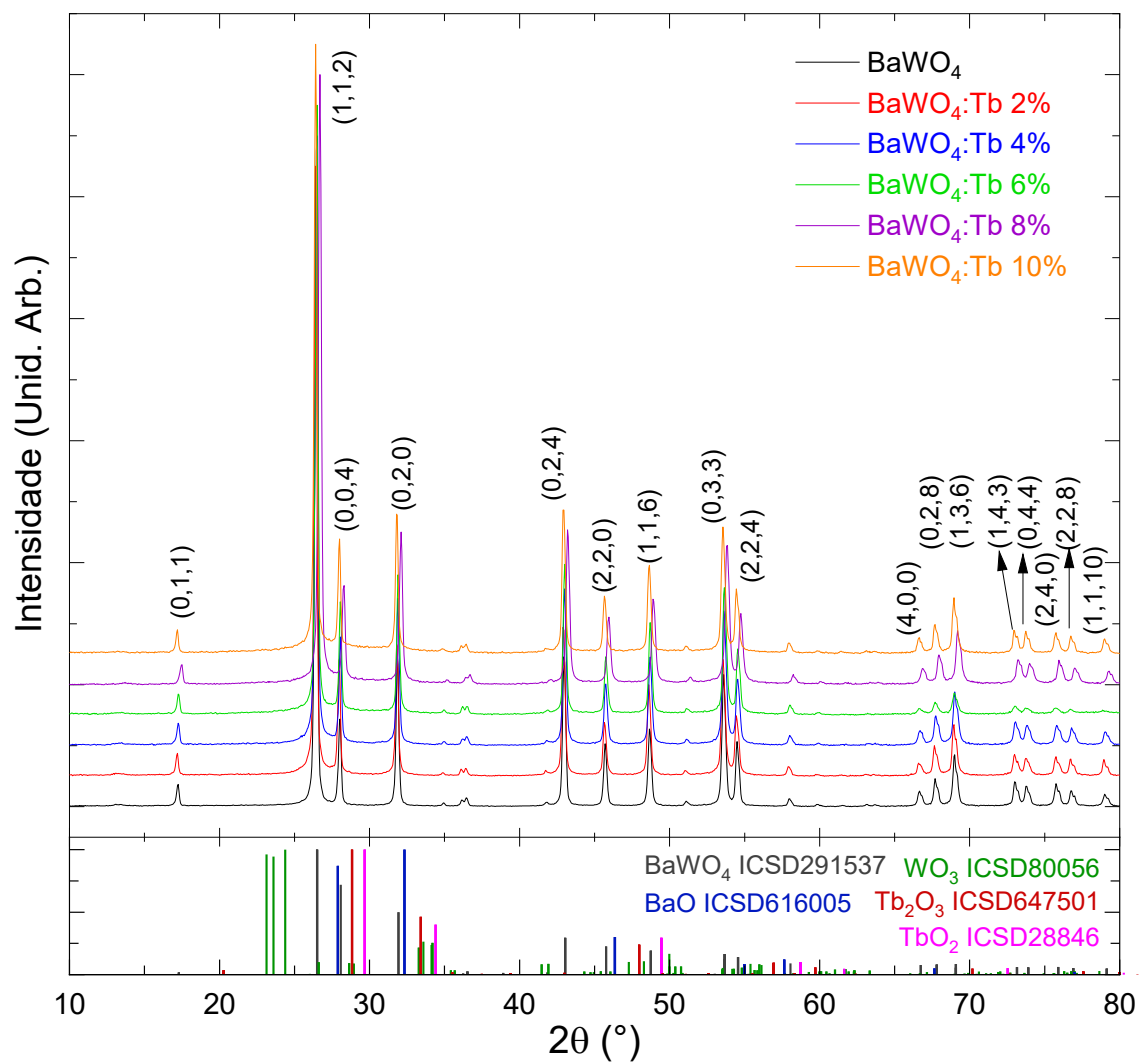
APÊNDICE

Figura 56. Difratomogramas de raios X método do pó da matriz BaMoO₄:Tb³⁺ dopada com Térbio nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.



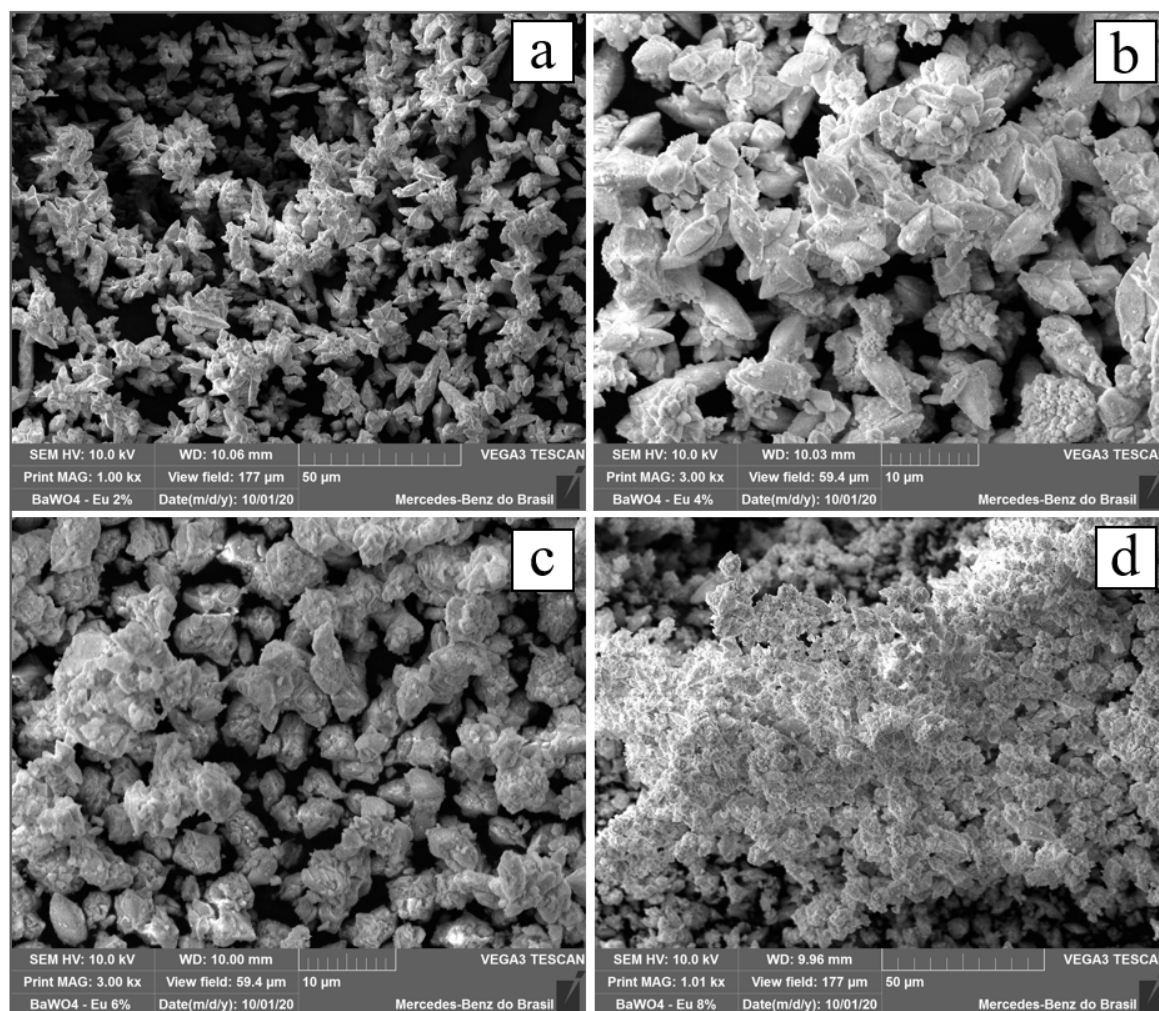
Fonte: O autor.

Figura 57. Difrátogramas de raios X método do pó da matriz BaWO₄:Tb³⁺ dopada com Térbio nas concentrações molares 0, 2, 4, 6, 8 e 10%.



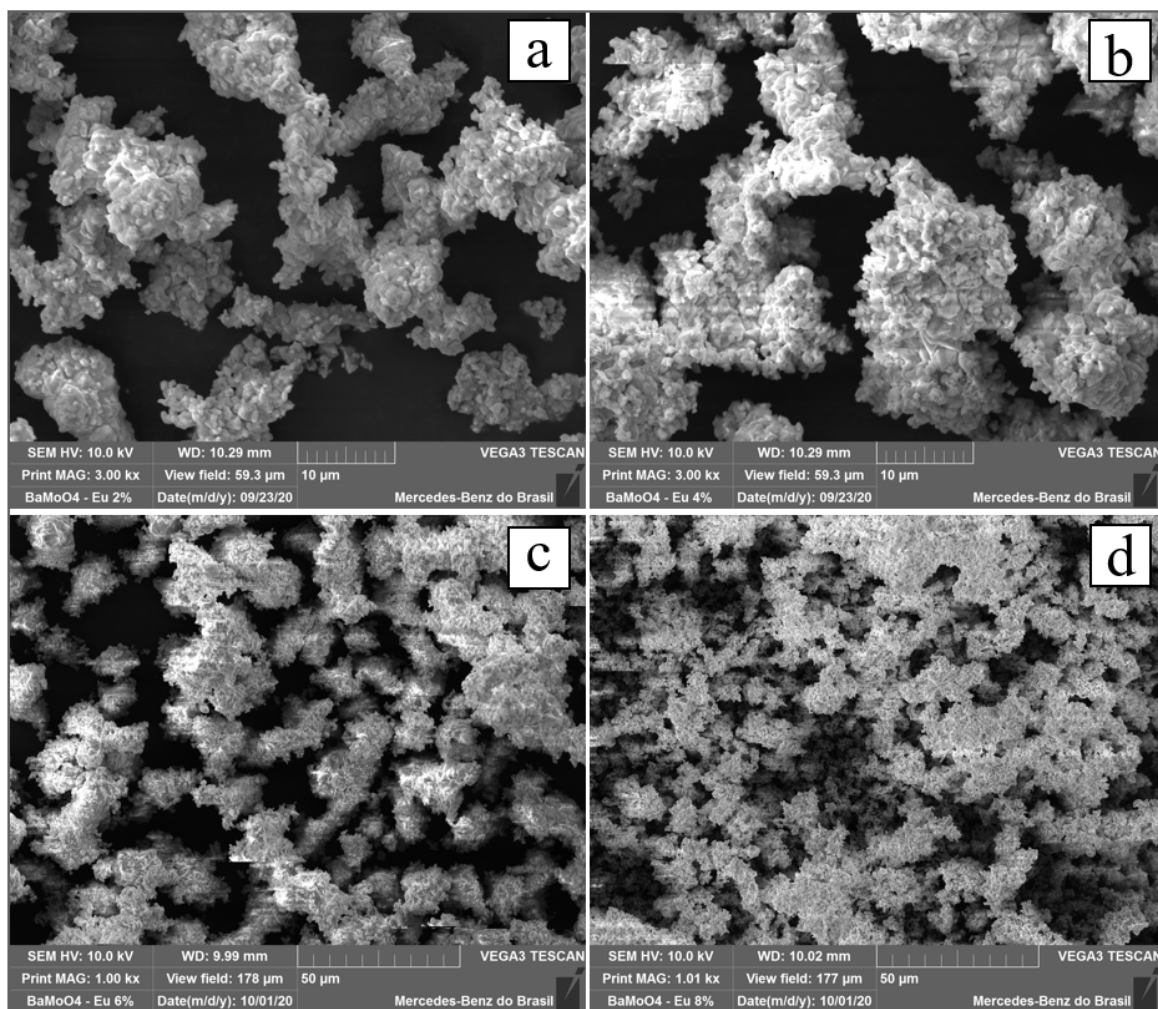
Fonte: O autor.

Figura 58. Imagens de MEV para (a) BaWO₄:Eu 2%, (b) BaWO₄:Eu 4%, (c) BaWO₄:Eu 8%, and (d) BaWO₄:Eu 10% mol.



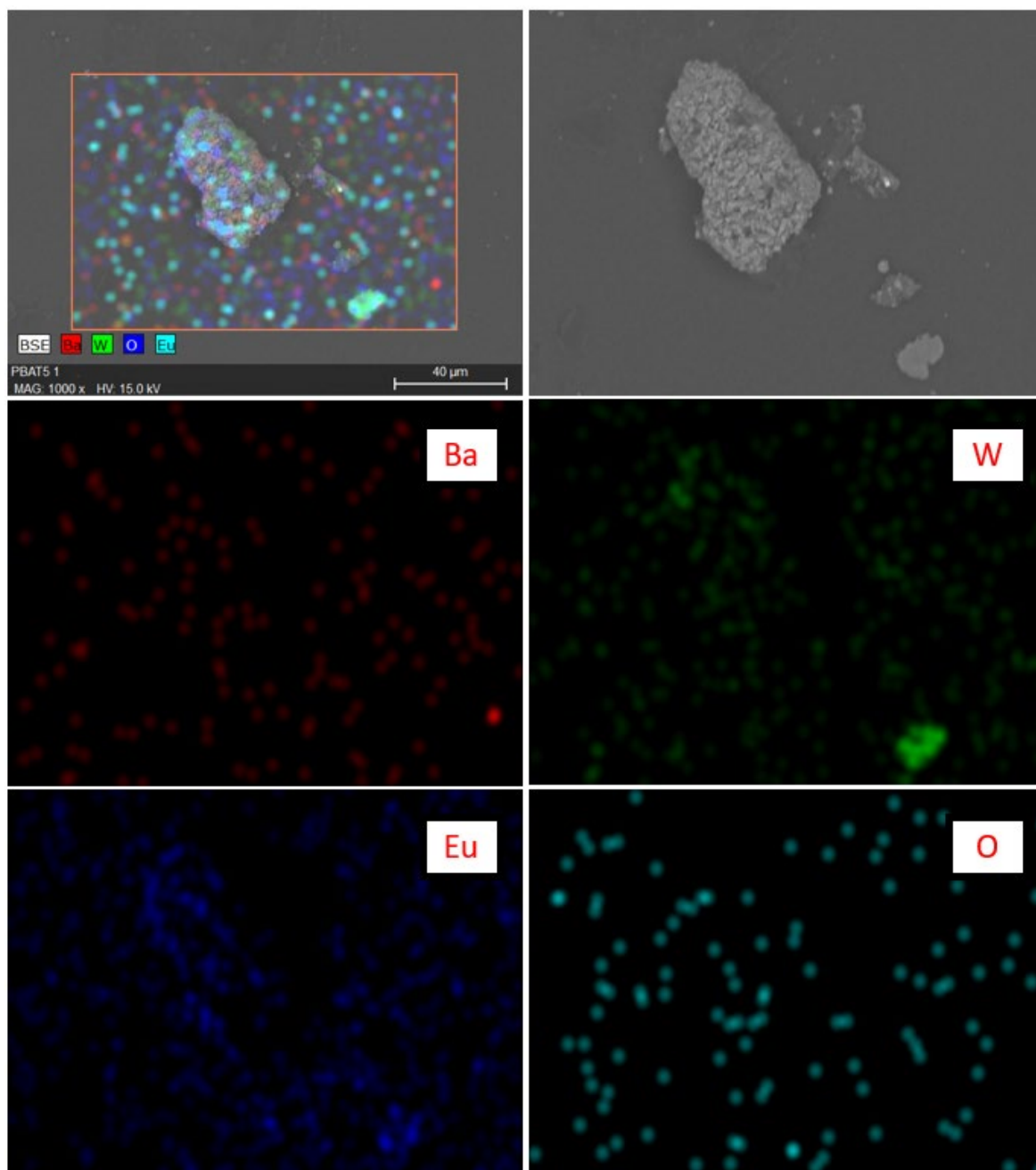
Fonte: O autor.

Figura 59. Imagens de MEV para (a) BaMoO₄:Eu 2%, (b) BaMoO₄:Eu 4%, (c) BaMoO₄:Eu 8%, and (d) BaMoO₄:Eu 10% mol.



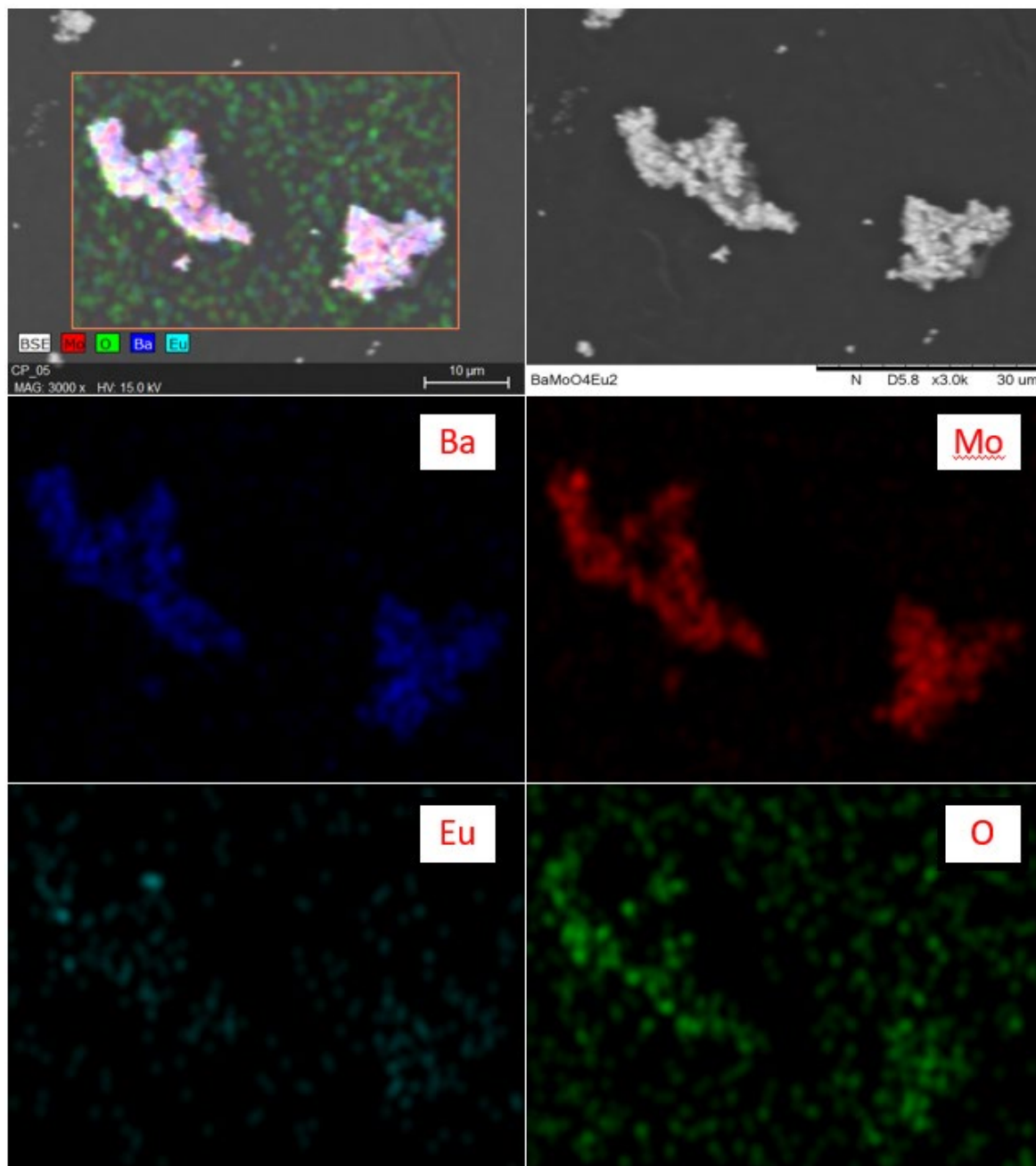
Fonte: O autor.

Figura 60. Mapas de EDS para o material $\text{BaWO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$, indicando a distribuição elemental de Ba, W, O, Eu.



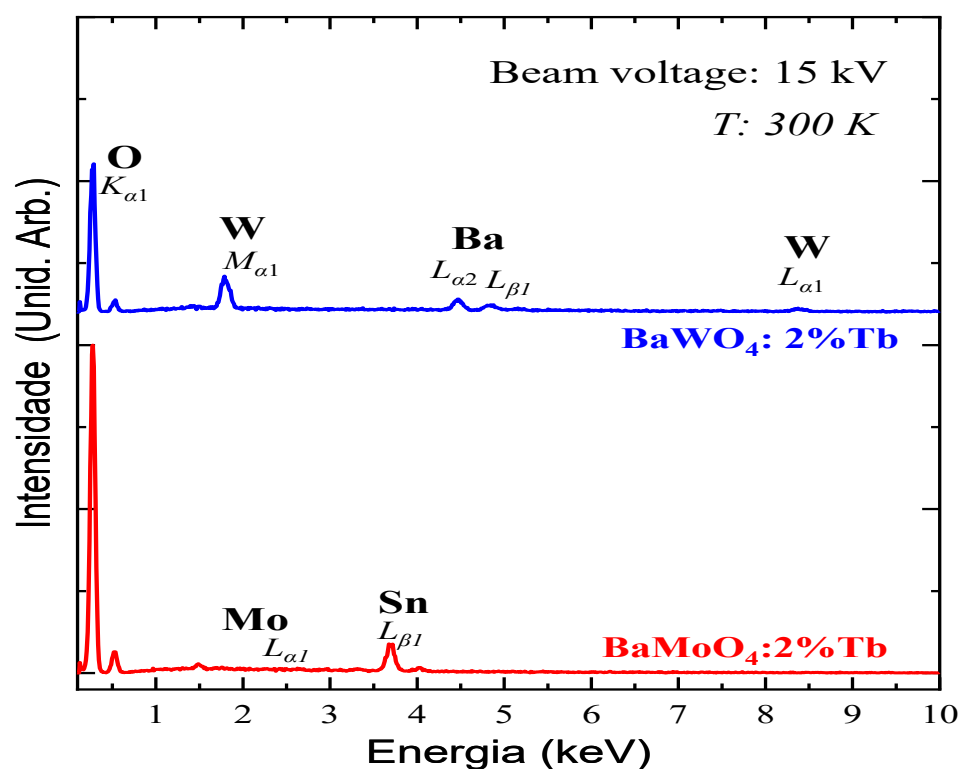
Fonte: O Autor.

Figura 61. Mapas de EDS para o material $\text{BaMoO}_4:2\%\text{Eu}^{3+}$, indicando a distribuição elemental de Ba, Mo, O, Eu.



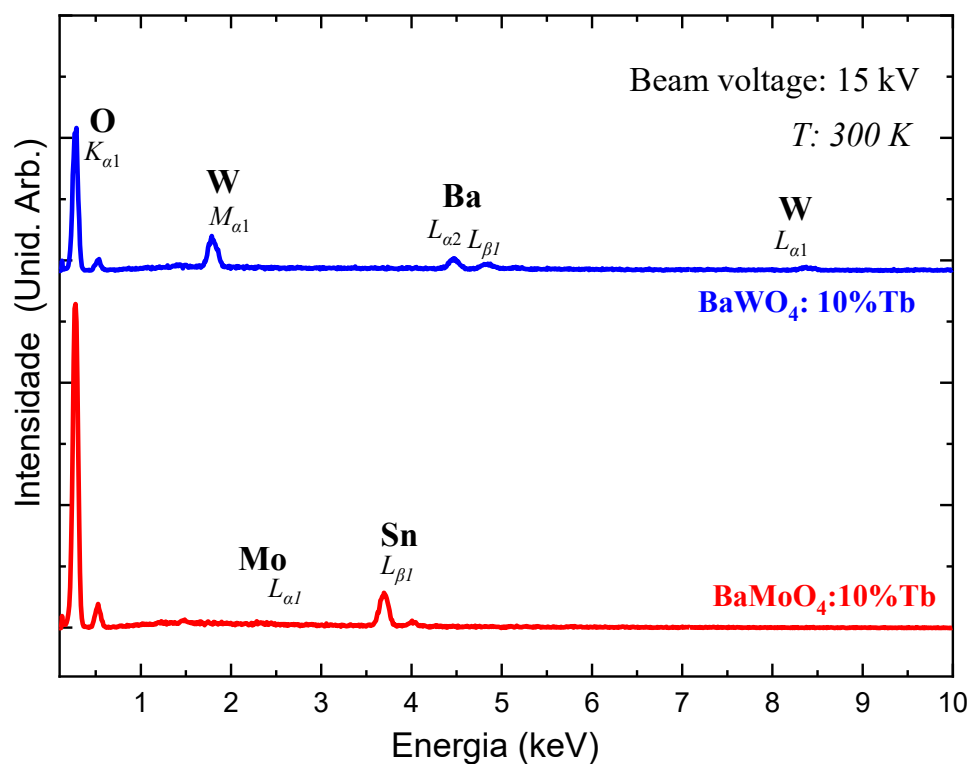
Fonte: O Autor.

Figura 62. Espectros de emissão de EDS para $\text{BaWO}_4:2\%\text{Tb}$ e $\text{BaMoO}_4:2\%\text{Tb}$ mol adquirido sob 15 kV.



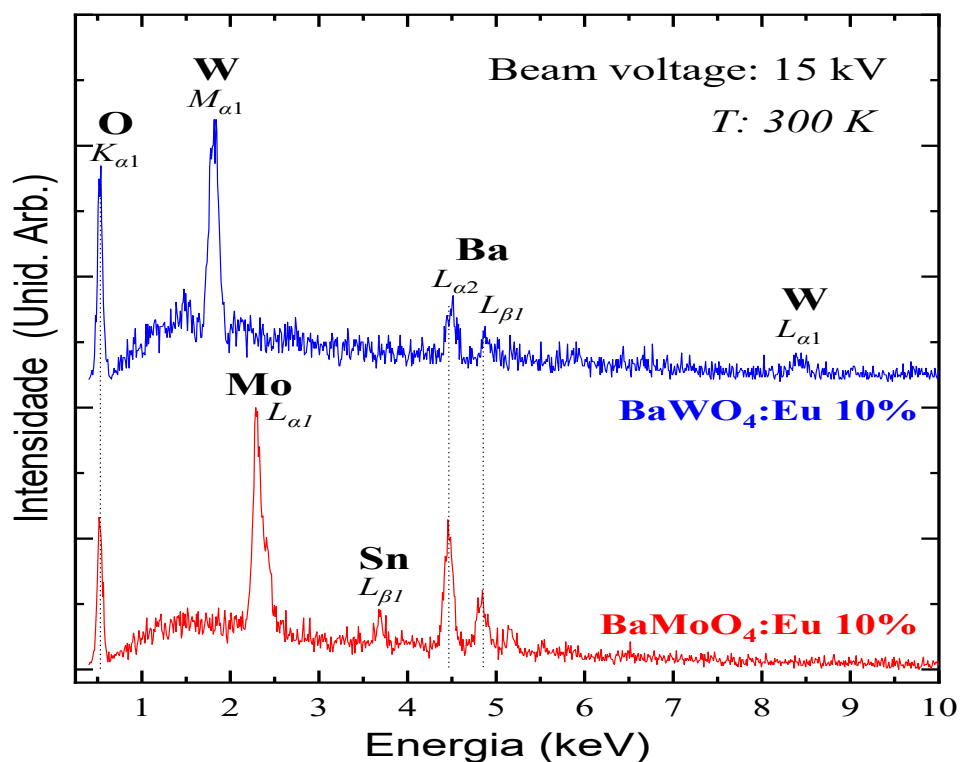
Fonte: O autor.

Figura 63. Espectros de emissão de EDS para $\text{BaWO}_4:10\%\text{Tb}$ e $\text{BaMoO}_4:10\%\text{Tb}$ mol adquirido sob 15 kV.



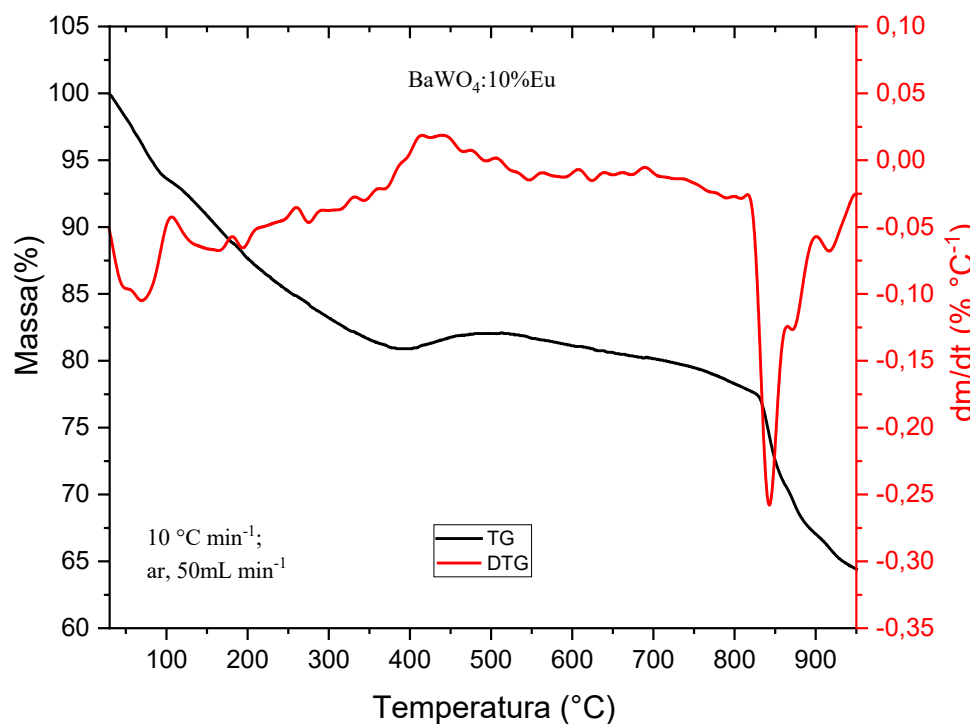
Fonte: O autor.

Figura 64. Espectros de emissão de EDS para $\text{BaWO}_4\text{:}10\%\text{Eu}$ e $\text{BaMoO}_4\text{:}10\%\text{Eu}$ mol adquirido sob 15 kV.



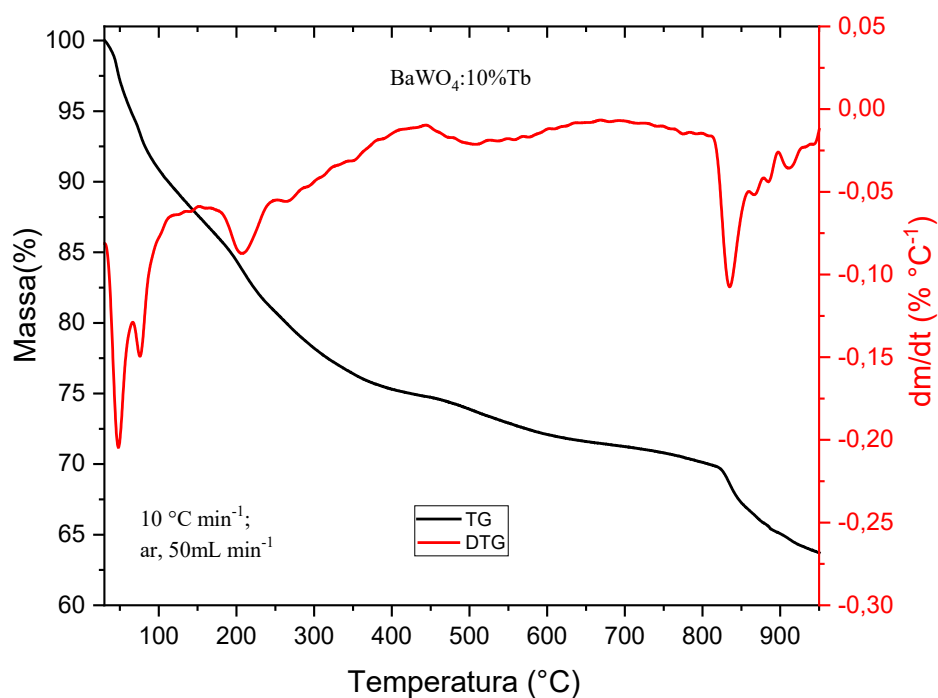
Fonte: O autor.

Figura 65. Curvas TG/DTG de $\text{BaWO}_4\text{:}10\%\text{Eu}$ obtidas em atmosfera 50 mL min^{-1} de ar ($80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$), sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



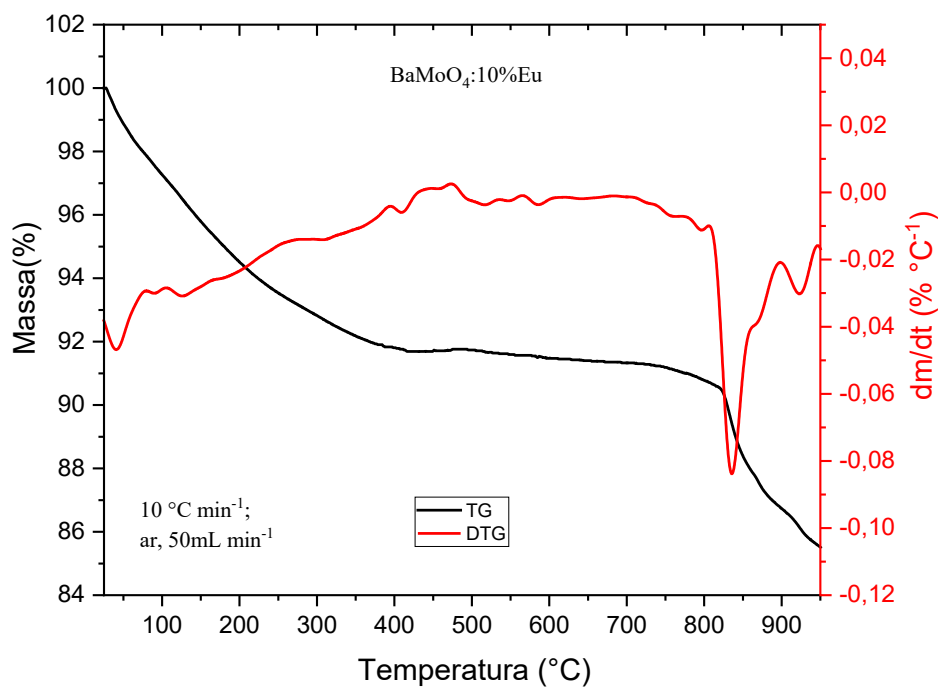
Fonte: O autor.

Figura 66. Curvas TG/DTG de $\text{BaWO}_4:10\%\text{Tb}$ obtidas em atmosfera 50 mL min^{-1} de ar ($80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$), sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



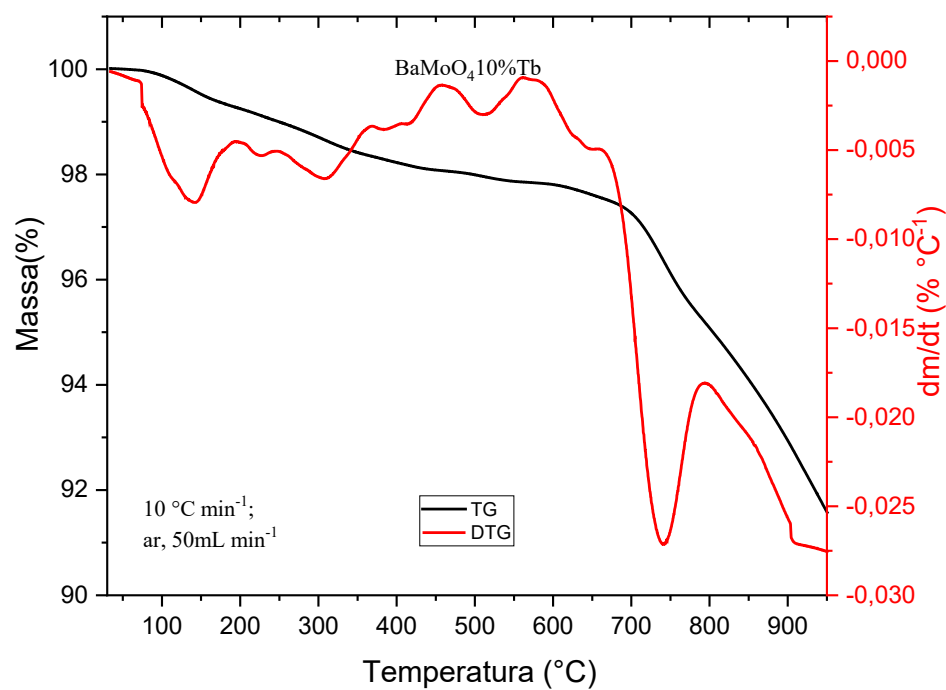
Fonte: O autor.

Figura 67. Curvas TG/DTG de $\text{BaMoO}_4:10\%\text{Eu}$ obtidas em atmosfera 50 mL min^{-1} de ar ($80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$), sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: O autor.

Figura 68. Curvas TG/DTG BaMoO₄:10%Tb obtidas em atmosfera 50 mL min⁻¹ de ar (80% N₂, 20% O₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Fonte: O autor.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**