

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Estudo das Propriedades Estruturais, Ópticas e  
Fotoluminescentes do Sistema  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x-y</sub>TR<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (TR =  
Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm)”**

**Ivo Mateus Pinatti\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: QUÍMICA  
INORGÂNICA.

**Orientadora: Profa. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa**

**\* bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP  
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ivo Mateus Pinatti, realizada em 17/08/2018:

---

Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa  
UFSCar

---

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris  
EMBRAPA

---

Prof. Dr. Thales Rafael Machado  
UFSCar

---

Prof. Dr. Máximo Siu Li  
IFSC/USP

---

Profa. Dra. Tatiana Martelli Mazzo  
UNIFESP

**Deus disse: “Haja Luz” e houve luz**

**Gn 1,3**

À Elane de Fátima Taipeiro

*In memoriam*



## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, pela sabedoria e por tudo que tem feito na minha história, obrigado pela imensa misericórdia.

Aos meus pais, Ivo e Bernadete, por me darem tudo, pela paciência, por todo o suporte e incentivo durante toda minha vida, amo vocês.

Aos meus irmãos, Débora, Paulo, Mauricio, João, Gabriel e Leticia, por me apoiarem e me aceitarem nestes anos todos.

Aos meus sobrinhos, Maria Eduarda, José Otávio, Enzo, Davi, Helena, Inácio, Rafaela, Augusto e João por darem mais alegria aos meus dias, por me mostrarem através da simplicidade e inocência o verdadeiro sentido da vida.

À todos meus parentes, pelo apoio e influência, e que me ajudaram indiretamente neste trabalho.

À Professora Ieda, pelos anos de orientação e principalmente de amizade, pelos conselhos, confiança e dedicação em todos esses anos.

Aos meus amigos Gustavo, Thalita, Ana Carolina, Stephanie, Priscila, Guilherme, Mateus, Caio, Adilson, Fabiola, Gustavo, Rodrigo, Stephanie, Paulo, por estarem sempre presentes, cada um de sua forma em minha vida.

Ao Lucas, Renata e Andressa, por se mostrarem sempre dispostos com a amizade, companhia e suporte, por todos os anos de amizade, estudos, festas, conversas, confiança e companheirismo em todo este tempo de graduação, mestrado e doutorado.

À todo grupo LIEC pela ajuda neste projeto e por direta ou indiretamente ter me formado como pessoa e por tornarem o ambiente de trabalho um lugar melhor e agradável, por toda descontração e ajuda nesse trabalho que não seria possível sem vocês.

À Jack Silver, Terry Ireland, George Fern, Natalie, Virgínia, Myles, Uche, Arjang, Inma, Alex, Andrea, e todos funcionários da Brunel University London,

por todo apoio durante o estágio doutorado-sanduíche.

À FAPESP pela bolsa concedida e apoio financeiro necessário ao desenvolvimento deste projeto.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.4.1 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ .....	28
TABELA 1.4.2 - Análise elementar das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ obtido pela Espectroscopia de Fluorescência de raios X com a linha do Eu $\text{La}_1$ (5,849 keV). .....	32
TABELA 1.4.3 - Atribuição dos modos Raman para as amostra $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ .....	35
TABELA 1.4.4 - Valor de Energia do <i>gap</i> entre a Banda de Condução e a Banda de Valência das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . ....	40
TABELA 1.4.5 - Parâmetros de intensidade experimental $R_{0-2}$ e $R_{1-2}$ das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ .....	49
TABELA 1.4.6 - Parâmetros de intensidade experimentais ( $\Omega_\lambda$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ) das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ .....	56
TABELA 1.4.7 - Relação de <i>branching</i> das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J=0-4) do $\text{Eu}^{3+}$ das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . ....	60
TABELA 1.4.8 - Coordenadas cromáticas CIE das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . .....	65
TABELA 1.4.9 - Energia de raios X dos elementos identificados nos espectros EDS das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . ....	73
TABELA 1.4.10 - Composição química em % das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ por EDS. ....	75
TABELA 1.4.11 - Composição em %At dos elementos das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ obtidos pelos espectros XPS <i>survey</i> . ....	79

TABELA 2.4.1 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ .....	100
TABELA 2.4.2 - Análise elementar das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ obtidas por Espectrometria de Fluorescência de raios X. ....	101
TABELA 2.4.3 – Características fotométricas das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm). ....	116
TABELA 2.4.4 - Energia de raios X dos elementos identificados nos espectros EDS das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ .....	123
TABELA 2.4.5 - Composição química das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ por EDS.....	123
TABELA 2.4.6 - Composição em %At dos elementos das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ obtidos pelos espectros XPS <i>survey</i> . ....	127
TABELA 3.4.1 - Parâmetros de rede, volume de célula e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ . ....	146

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1.1 - Diagrama de Dieke mostrando os níveis de energia dos íons lantanídeos a partir da configuração eletrônica $4f^n$ . .....	4
FIGURA 1.1.2 - Representação esquemática da célula unitária dos cristais de $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ . .....	8
FIGURA 1.4.1 – Padrão de Difração de raios X das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a) $x = 0$ ; (b) $x = 0,005$ ; (c) $x = 0,01$ ; (d) $x = 0,02$ e (e) $x = 0,04$ . .....	24
FIGURA 1.4.2 – Padrão de Difração de raios X das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ ampliada na região do plano (123) em $31,6^\circ$ . (a) $x = 0$ , (b) $x = 0,005$ , (c) $x = 0,01$ , (d) $x = 0,02$ e (e) $x = 0,04$ . .....	25
FIGURA 1.4.3 - Refinamento Rietveld dos Padrões de DRX das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a) $x = 0$ , (b) $x = 0,005$ , (c) $x = 0,01$ , (d) $x = 0,02$ e (e) $x = 0,04$ . .....	27
FIGURA 1.4.4 - Representação da célula unitária do $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ . .....	31
FIGURA 1.4.5 - Representação da célula unitária do $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$ . .....	31
FIGURA 1.4.6 - Espectro Raman das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a) $x = 0$ ; (b) $x = 0,005$ ; (c) $x = 0,01$ ; (d) $x = 0,02$ e (e) $x = 0,04$ . .....	34
FIGURA 1.4.7 - Espectro UV-vis das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a) $x = 0$ ; (b) $x = 0,005$ ; (c) $x = 0,01$ ; (d) $x = 0,02$ e (e) $x = 0,04$ . .....	37
FIGURA 1.4.8 - Espectros de emissão das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ excitadas por laser de ion Criptônio em 350,7 nm. (a) $x = 0$ ; (b) $x = 0,005$ ; (c) $x = 0,01$ ; (d) $x = 0,02$ e (e) $x = 0,04$ . .....	41
FIGURA 1.4.9 - Diagrama dos níveis de energia e mecanismo de transferência de energia da matriz para o $\text{Eu}^{3+}$ sob excitação em 350,7 nm das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . .....	44
FIGURA 1.4.10 - Espectros de excitação das amostras $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ monitorada em 616 nm. (a) $x = 0,005$ ; (b) $x = 0,01$ ; (c) $x = 0,02$ e (d) $x = 0,04$ . .....	46

FIGURA 1.4.11 - Espectros de emissão das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> excitadas em 393 nm. (a) x = 0,005; (b) x = 0,01; (c) x = 0,02 e (d) x = 0,04. ...	47
FIGURA 1.4.12 - Gráfico de Ln(1/x) vs Ln(x) para obtenção do tipo de interação multipolar das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> (x = 0,01; 0,02 e 0,04). ...	52
FIGURA 1.4.13 - Curvas de decaimento FL das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> sob comprimentos de excitação e emissão fixados em 393 e 616 nm, respectivamente.....	54
FIGURA 1.4.14 - Curvas das cores padrões CIE para x( $\lambda$ ), y( $\lambda$ ) e z( $\lambda$ ).....	61
FIGURA 1.4.15 - Diagrama de coordenadas cromáticas CIE das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> excitadas em 350,7 nm. (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04.....	63
FIGURA 1.4.16 - Diagrama de coordenadas cromáticas CIE das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> excitadas em 393 nm. (a) x = 0,005; (b) x = 0,01; (c) x = 0,02 e (d) x = 0,04.....	64
FIGURA 1.4.17 - Micrografias MEV das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04. ....	68
FIGURA 1.4.18 - Representação esquemática da síntese, formação e crescimento dos nanobastões hexagonais $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) mistura dos precursores à 90 °C por 30 min; (b) formação dos núcleos de $\alpha$ -Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ; (c) auto-montagem dos núcleos e formação dos nanobastões; (d) agregação e crescimento dos nanobastões; (e) imagem experimental de MEV. ....	70
FIGURA 1.4.19 - Morfologia do cristal de $\alpha$ -Ag <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> sobreposto ao modelo estrutural bola-e-bastão. ....	71
FIGURA 1.4.20 - Mapeamento 2D por MEV das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a)-(d) x = 0; (e)-(i) x = 0,005; (j)-(n) x = 0,01; (o)-(s) x = 0,02 e (t)-(x) x = 0,04. ....	72
FIGURA 1.4.21 - Espectro EDS das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04. ....	74

FIGURA 1.4.22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) e (b) x = 0; (c) e (d) x = 0,01.....	76
FIGURA 1.4.23 - Distribuição de tamanho para o comprimento e largura das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) e (b) x = 0; (c) e (d) x = 0,01.....	77
FIGURA 1.4.24 - Espectros <i>survey</i> XPS das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04. ....	78
FIGURA 1.4.25 - Espectro de alta resolução XPS Ag 3d das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02; e (e) x = 0,04...	81
FIGURA 1.4.26 - Espectro de alta resolução XPS W 4f das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04....	83
FIGURA 1.4.27 - Espectro de alta resolução XPS O 1s das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04....	85
FIGURA 1.4.28 - Espectro de alta resolução XPS Eu 3d das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) x = 0,005; (b) x = 0,01; (c) x = 0,02; e (d) x = 0,04. ....	86
FIGURA 2.4.1 - Difratoograma das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	97
FIGURA 2.4.2 - Refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	99
FIGURA 2.4.3 - Espectros Raman das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> . <i>Inset</i> : Ampliação da região em 880 cm <sup>-1</sup> . ....	102
FIGURA 2.4.4 - Espectros UV-vis das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	104
FIGURA 2.4.5 - Espectros de emissão das amostras $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> excitadas por laser de íon Criptônio em 350,7 nm. ....	106
FIGURA 2.4.6 - Diagrama do mecanismo de transferência de energia para as amostras $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> excitadas em 350,7 nm. ....	107
FIGURA 2.4.7 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> Pr <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> monitorado em 650 nm e excitado em 450 nm, respectivamente.....	109

FIGURA 2.4.8 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Sm_{0,01})WO_4$ monitorado em 600 nm e excitado em 407 nm, respectivamente.....	110
FIGURA 2.4.9 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Tb_{0,01})WO_4$ monitorado em 550 nm e excitado em 485 nm, respectivamente.....	111
FIGURA 2.4.10 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Dy_{0,01})WO_4$ monitorado em 575 nm e excitado em 352 nm, respectivamente.....	113
FIGURA 2.4.11 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Tm_{0,01})WO_4$ monitorado em 476 nm e excitado em 390 nm, respectivamente.....	114
FIGURA 2.4.12 - Diagrama de coordenadas cromáticas CIE das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	115
FIGURA 2.4.13 - Micrografias MEV das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.....	118
FIGURA 2.4.14 - Distribuição de tamanho para o comprimento das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	119
FIGURA 2.4.15 - Distribuição de tamanho para a largura das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	120
FIGURA 2.4.16 - Mapeamento 2D por MEV das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	121
FIGURA 2.4.17 - Espectro EDS das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	124
FIGURA 2.4.18 - Espectros <i>survey</i> XPS das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	126
FIGURA 2.4.19 - Espectro de alta resolução XPS Ag 3d das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	128



FIGURA 2.4.20 - Espectro de alta resolução XPS W 4f das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	129
FIGURA 2.4.21 - Espectro de alta resolução XPS O 1s das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. ....	131
FIGURA 2.4.22 - Espectro de alta resolução dos elementos dopantes das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr 3d; (b) Sm 3d; (c) Eu 3d; (d) Tb 4d; (e) Dy 4d; e (f) Tm 4d. ....	133
FIGURA 3.4.1 - Difração de raios X das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ . (a) $y = 0$ ; (b) $y = 0,01$ ; (c) $y = 0,02$ e (d) $y = 0,03$ . ....	143
FIGURA 3.4.2 - Refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ . (a) $y = 0$ ; (b) $y = 0,01$ ; (c) $y = 0,02$ e (d) $y = 0,03$ . ....	145
FIGURA 3.4.3 - Representação da célula unitária da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,95}Eu_{0,01}Li_{0,02})WO_4$ . ....	147
FIGURA 3.4.4 - Espectros Raman das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ excitadas em 532 nm. <i>Inset</i> : Ampliação da região em $881\text{ cm}^{-1}$ . (a) $y = 0$ ; (b) $y = 0,01$ ; (c) $y = 0,02$ e (d) $y = 0,03$ . ....	149
FIGURA 3.4.5 - Espectros Raman das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ excitadas em 633 nm. (a) $y = 0$ ; (b) $y = 0,01$ ; (c) $y = 0,02$ e (d) $y = 0,03$ . ....	149
FIGURA 3.4.6 - Espectros FL-Raman das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ excitadas em 532 nm. (a) $y = 0$ ; (b) $y = 0,01$ ; (c) $y = 0,02$ e (d) $y = 0,03$ . ....	151
FIGURA 3.4.7 - Espectros FL-Raman das amostras $\alpha$ - $(Ag_{1,97-y}Eu_{0,01}Li_y)WO_4$ excitadas em 633 nm. (a) $y = 0$ ; (b) $y = 0,01$ ; (c) $y = 0,02$ e (d) $y = 0,03$ . ....	151
FIGURA 3.4.8 - Espectros Raman dependente da temperatura da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Eu_{0,01})WO_4$ excitada em 633 nm. ....	152
FIGURA 3.4.9 - Espectros Raman dependente da temperatura da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,95}Eu_{0,01}Li_{0,02})WO_4$ excitada em 532 nm. ....	153
FIGURA 3.4.10 - Espectros FL-Raman dependente da temperatura da amostra $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Eu_{0,01})WO_4$ excitada em 633 nm. ....	154

FIGURA 3.4.11 - Micrografias MEV das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) y = 0; (b) y = 0,01; (c) y = 0,02 e (d) y = 0,03. .... 155

FIGURA 3.4.12 - Espectros de excitação das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> monitorado em 616 nm. (a) y = 0; (b) y = 0,01; (c) y = 0,02 e (d) y = 0,03..... 157

FIGURA 3.4.13 - Espectros de emissão das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> excitada em 393 nm e 464 nm. (a) y = 0; (b) y = 0,01; (c) y = 0,02 e (d) y = 0,03. .... 158

FIGURA 3.4.14 - Curva de caimento das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> excitadas em (a) 393 nm e (b) 464 nm..... 159

## RESUMO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E FOTOLUMINESCENTES DO SISTEMA  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x-y</sub>TR<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm). Materiais luminescentes com diferentes cores de emissão são de grande interesse para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos mais eficientes. Embora muitos materiais tenham sido relatados usando vários artifícios, a síntese ecologicamente correta de fósforos nanométricos e com alta performance de cor ainda são muito limitados. A matriz de tungstato é considerada uma rede hospedeira ideal para dopantes, pois possui alta estabilidade térmica, química e física. Além disso, os compostos de prata podem ser um material excelente para aplicação biomédica devido à sua baixa toxicidade e propriedades bacteriostáticas, que por sua vez podem ser utilizados na área da saúde. Esta tese tem como objetivo investigar as propriedades estruturais, ópticas e fotoluminescentes do sistema  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x-y</sub>TR<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) preparado pelo método de coprecipitação. Este procedimento experimental foi rápido, simples e eficiente para preparar esses materiais inorgânicos. As amostras foram investigadas por difração de raios X com análise de refinamento Rietveld, espectroscopias Raman e Ultravioleta-visível, e medidas de fotoluminescência. A morfologia foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão. A Espectroscopia fotoeletrônica de raios X foi realizada para verificar a composição e detalhes superficiais. A fase dos nanocristais foi confirmada e as propriedades estruturais e ópticas mostraram-se dependentes dos íons terras raras e lítio. Os nanomateriais apresentaram excelente comportamento fotoluminescente devido à luminescência combinada da matriz e da terra rara sendo também dependente da temperatura e da codopagem. A morfologia de nanobastões reforça as características de alinhamento preferencial, empacotamento denso e emissão

direcional. Inspirados nas considerações acima, esses novos materiais podem apresentar novas aplicações e características superiores para compostos luminescentes, bem como para fins biológicos.

## ABSTRACT

STUDY OF STRUCTURAL, OPTICAL AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF THE SYSTEM  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x-y</sub>RE<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy AND Tm). Luminescent materials of different colors emission are of great interest for development of new or more efficient optical devices. Although many materials have been reported using different approaches, green synthesis and nanosized phosphors of high color rendering is still very limited. Tungstate matrix can be considered as ideal host lattice for dopants as they possess high thermal, chemical and physical stability. In addition, silver compounds can be an excellent material for biomedical application due to its low toxicity and bacteriostatic properties, which in turn can be used in the health area. This thesis aims to investigate the structural, optical and photoluminescent properties of the system  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x-y</sub>RE<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) prepared by the coprecipitation methodology. This experimental procedure was fast, simple, and efficient to prepare these inorganic materials. The samples were investigated by X-ray diffraction with Rietveld refinement analysis, Raman and Ultraviolet-visible spectroscopy, and Photoluminescence measurements. The morphology was analyzed by Field-Emission Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. X-ray Photoelectron Spectroscopy was performed to verify the superficial composition and details. The phase of the nanocrystals was confirmed and the structural and optical properties were dependent of the Rare Earth and Lithium ions. The nanomaterials presented excellent photoluminescent behavior due to the combined matrix and Rare Earth luminescence as well as temperature and co-doping dependence. The nanorod morphology reinforces the preferred alignment, dense packing and directional emission characteristics. Inspired by the above considerations, these new

materials may present new applications and superior characteristics for luminescent compounds as well as for biological purpose.

# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1 - Estudo estrutural e fotoluminescente das amostras

<b><math>\alpha</math>-(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> (x = 0; 0,005; 0,01; 0,02 e 0,04) .....</b>	<b>1</b>
1.1 - INTRODUÇÃO .....	2
1.1.1 - <i>Luminescência e as Terras Raras</i> .....	2
1.1.2 - <i>Tungstatos</i> .....	5
1.1.3 - <i>O íon Eu<sup>3+</sup></i> .....	9
1.1.4 - <i>Teoria de Judd e Offelt</i> .....	13
1.1.5 - <i>Método de Coprecipitação</i> .....	15
1.2 - OBJETIVOS .....	17
1.3 - METODOLOGIA .....	18
1.3.1 - <i>Síntese dos materiais</i> .....	18
1.3.2 - <i>Métodos de caracterização</i> .....	19
1.3.2.1 - <i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	19
1.3.2.1.1 - <i>Refinamento Rietveld</i> .....	19
1.3.2.2 - <i>Espectroscopia de espalhamento micro-Raman (MR)</i> .....	20
1.3.2.3 - <i>Espectroscopia de absorção de luz na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)</i> .....	20
1.3.2.4 - <i>Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)</i> .....	20
1.3.2.5 - <i>Coordenadas de cor (CIE)</i> .....	21
1.3.2.6 - <i>Fluorescência de raios X (FRX)</i> .....	21
1.3.2.7 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	22
1.3.2.8 - <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> .....	22
1.3.2.9 - <i>Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)</i> .....	22
1.4 - RESULTADOS .....	23
1.4.1 - <i>Difração de raios X</i> .....	23
1.4.1.1 - <i>Refinamento pelo método de Rietveld</i> .....	26
1.4.1.2 - <i>Representação da Célula Unitária</i> .....	29
1.4.2 - <i>Fluorescência de raios X</i> .....	31
1.4.3 - <i>Espectroscopia Raman</i> .....	33
1.4.4 - <i>Reflectância difusa no UV-vis</i> .....	36
1.4.5 - <i>Fotoluminescência usando laser de Criptônio</i> .....	40
1.4.6 - <i>Fotoluminescência usando lâmpada de Xenônio</i> .....	45
1.4.6.1 - <i>Espectros de Excitação e Emissão</i> .....	45
1.4.6.2 - <i>Relação de área</i> .....	48
1.4.6.3 - <i>Quenching</i> .....	50
1.4.6.4 - <i>Tempo de vida</i> .....	53
1.4.6.5 - <i>Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt</i> .....	55

1.4.6.6 - Eficiência Quântica .....	58
1.4.6.7 - Relação de <i>Branching</i> ( $\beta$ ) .....	59
1.4.6.8 - Coordenadas de cromaticidade CIE .....	60
<b>1.4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>65</b>
1.4.7.1 - Mecanismo de crescimento .....	69
1.4.7.2 - Mapeamento.....	71
1.4.7.3 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	72
<b>1.4.8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....</b>	<b>75</b>
<b>1.4.9 - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X.....</b>	<b>77</b>
<b>1.5 – CONCLUSÃO PARCIAL .....</b>	<b>87</b>

## **CAPÍTULO 2 - Estudo estrutural e fotoluminescente das amostras**

### **$\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>)..... 89**

2.1 - INTRODUÇÃO .....	90
2.2 - OBJETIVOS .....	94
2.3 - METODOLOGIA .....	95
2.3.1 - <i>Síntese dos materiais</i> .....	95
2.3.2 - <i>Métodos de caracterização</i> .....	95
2.4 - RESULTADOS .....	96
2.4.1 - <i>Difração de raios X</i> .....	96
2.4.1.1 - Refinamento pelo método de Rietveld .....	98
2.4.2 - <i>Fluorescência de raios X</i> .....	101
2.4.3 - <i>Espectroscopia Raman</i> .....	102
2.4.4 - <i>Reflectância difusa no UV-vis</i> .....	103
2.4.5 - <i>Fotoluminescência usando laser de Criptônio</i> .....	105
2.4.6 - <i>Fotoluminescência usando lâmpada de Xenônio</i> .....	108
2.4.6.1 - $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> Pr <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> .....	108
2.4.6.2 - $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> Sm <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> .....	109
2.4.6.3 - $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> Tb <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> .....	110
2.4.6.4 - $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> Dy <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> .....	112
2.4.6.5 - $\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> Tm <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub> .....	113
2.4.6.6 - Coordenadas de cromaticidade CIE .....	114
2.4.6.7 - Temperatura da Cor Correlacionada.....	117
<b>2.4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>117</b>
2.4.7.1 - Mapeamento.....	120
2.4.7.2 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	122
<b>2.4.8 - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X.....</b>	<b>125</b>
<b>2.5 - CONCLUSÃO PARCIAL .....</b>	<b>134</b>



## **CAPÍTULO 3 - Estudo estrutural e fotoluminescente das amostras**

<b><math>\alpha</math>-(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (y = 0,01; 0,02 e 0,03) .....</b>	<b>135</b>
3.1 - INTRODUÇÃO .....	136
3.2 - OBJETIVOS .....	138
3.3 - METODOLOGIA .....	139
3.3.1 - Síntese dos materiais .....	139
3.3.2 - Métodos de caracterização .....	139
3.3.2.1 – Difração de raios X .....	139
3.3.2.2 – Espectroscopia Raman .....	140
3.3.2.3 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....	140
3.3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	141
3.4 - RESULTADOS .....	142
3.4.1 - Difração de raios X.....	142
3.4.1.1 - Refinamento pelo método de Rietveld .....	144
3.4.1.2 - Representação da Célula Unitária.....	147
3.4.2 - Espectroscopia Raman.....	148
3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	154
3.4.4 - Propriedades Fotoluminescentes.....	155
3.4.5 - Tempo de vida .....	158
3.4.6 - Influência dos íons Li <sup>+</sup> na rede cristalina .....	159
3.5 - CONCLUSÃO PARCIAL .....	162
<b>Conclusão Geral .....</b>	<b>163</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>164</b>

**CAPÍTULO 1 - Estudo estrutural e  
fotoluminescente das amostras  
 $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> (x = 0; 0,005; 0,01; 0,02 e  
0,04)**

## 1.1 - Introdução

### 1.1.1 - Luminescência e as Terras Raras

Materiais luminescentes, também conhecidos como Fósforos, são materiais capazes de converter certo tipo de energia em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. Estes podem ser excitados de diferentes maneiras para alcançar seus estados excitados, embora a excitação deva ser realizada em um comprimento de onda que coincide com a região de comprimento de onda de absorção do material. Por outro lado, os mecanismos de decaimento são os mesmos, independentemente dos caminhos pelos quais os estados excitados são originalmente preenchidos. A emissão de luz ocorre via processo radiativo, que esta em concorrência com os processos não-radiativos, sendo importante que o primeiro supere sobre o último para que os fósforos emitam luz eficientemente. De fato, a perda de intensidade luminescente pode ser causada por mecanismos diferentes (por exemplo, temperatura, concentração de dopantes, impurezas, etc). Além disso, para sólidos inorgânicos, a excitação via população de fônons de rede podem resultar em relaxamento não radiativo para o estado fundamental. Logo, todos estes parâmetros devem ser considerados na escolha de um material para ser usado para fins luminescentes.<sup>1,2</sup>

A maioria dos materiais luminescentes é constituída de uma matriz dopada com um íon emissor, chamado de “ativador”. Além dos íons ativadores, estes materiais podem ser co-dopados na rede hospedeira com outros íons, chamados "sensibilizadores" (ou "co-ativadores"), que ajudam na transferência de energia da fonte excitante para os íons ativadores. Atualmente, para a

produção de materiais luminescentes eficientes, com emissão de cor pura e intensa, os íons ativadores mais utilizados são os íons de terra rara (TR).

Os elementos chamados Terras Raras (TR) compreendem 17 elementos químicos da tabela periódica, que inclui Escândio (Sc,  $Z = 21$ ), Ítrio (Y,  $Z = 39$ ) e todos os Lantanídeos (La-Lu,  $Z = 57-71$ ). Estes elementos possuem camada 4f preenchida incompletamente sendo que os íons diferem entre si pelo número de elétrons nesta camada. Além disso, os elementos Lantanídeos apresentam uma redução de raio em torno de 20% ao se passar do La ao Lu devido a blindagem imperfeita entre os elétrons 4f, fenômeno conhecido como “contração lantanídica”. Estes elementos possuem características eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas únicas, que por sua vez, estão sendo utilizados na indústria de materiais que integram lâmpadas, telas de celulares, motores, baterias e também na área da saúde.<sup>3-10</sup>

Os níveis de energia dos estados que surgem das configurações eletrônicas 4f dos íons lantanídeos trivalentes foram originalmente reportados por Dieke<sup>11</sup> e Carnall et al.<sup>12</sup>, e estão ilustrados na FIGURA 1.1.1.

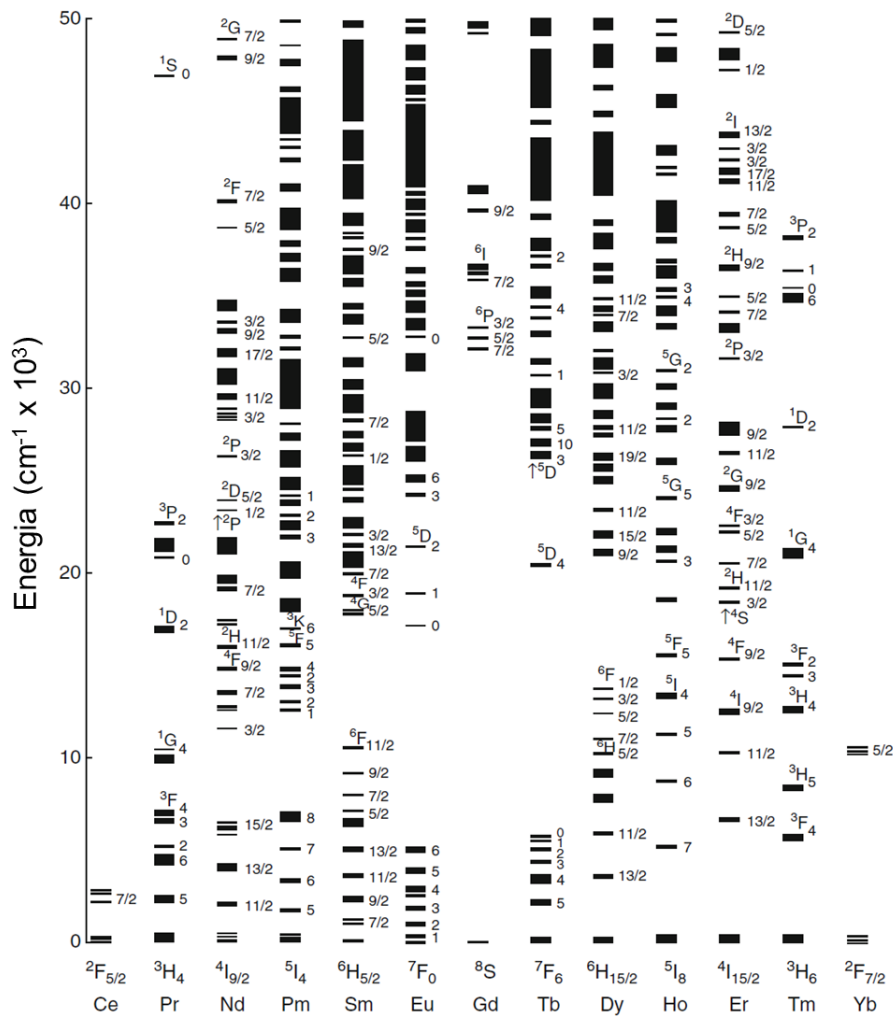


FIGURA 1.1.1 - Diagrama de Dieke mostrando os níveis de energia dos íons lantanídeos a partir da configuração eletrônica  $4f^n$ .

A nomenclatura do estado é comumente usada com um termo que especifica o Momento Angular Orbital (L) e à Multiplicidade de Spin ( $2S+1$ ), e um último termo que determina o valor de Momento Angular Total (J), gerando os estados na forma  $^{2S+1}L_J$ . Em um cristal, o íon dopante perde a simetria esférica devido a influência do campo eletrostático não-homogêneo gerado pela distribuição de carga elétrica dos ligantes, dessa forma, removendo a degenerescência dos estados  $^{2S+1}L_J$ , o que gera subníveis em numero dependente da simetria do ambiente ao redor do dopante.

Quanto às transições entre os estados, podem ser conduzidas por dois operadores, do tipo Dipolo Elétrico (DE) ou Dipolo Magnético (DM). A princípio, as transições DE são proibidas pela regra de Laporte, mas Judd <sup>13</sup> e Ofelt <sup>14</sup> desenvolveram uma teoria em que tais transições entre estados de mesma paridade passam a ser permitidas, sendo denominadas, portanto de transições por dipolo elétrico forçado ( $\Delta\ell = \pm 1$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta L \leq 6$  e  $\Delta J \leq 6$ ). Por outro lado, as transições DM são permitidas entre estados de mesma paridade ( $\Delta\ell = 0$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta L = 0$  e  $\Delta J = 0, \pm 1$ ).

### 1.1.2 - Tungstatos

Tungstatos metálicos compreendem uma classe de óxidos semicondutores com fórmula  $AWO_4$  (A = cátions divalentes) com várias aplicações devido às suas características estruturais, eletrônicas, físicas e químicas. Sua estrutura está baseada principalmente no tamanho do cátion divalente A, sendo conhecidas duas estruturas principais, a Wolframita e a Schelita. A primeira estrutura ocorre quando o raio iônico do cátion divalente é menor que  $0,77\text{\AA}$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) e apresentam um grupo espacial ( $P2/c$ ), enquanto a segunda estrutura é formada quando o raio iônico do metal divalente é maior que  $0,99\text{\AA}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) e possuem grupo espacial ( $I41/a$ ). Exemplos destas estruturas incluem o  $NiWO_4$  (Wolframita) <sup>15</sup> com *clusters* octaédricos para o Ni e para o W, e o  $CaWO_4$  (Schelita) <sup>16</sup>, com *clusters* tetraédricos para o W e octaédricos para o Ca. Estes óxidos passaram a ter grande interesse pelos pesquisadores devido às suas aplicações em materiais cintiladores, <sup>17</sup> baterias, <sup>18</sup> capacitores, <sup>19</sup> sensores de humidade, <sup>20, 21</sup>

propriedades elétricas,<sup>22</sup> fotocatalíticas,<sup>23</sup> e principalmente fotoluminescente na região do visível.<sup>24</sup>

Além disto, tungstatos metálicos contêm uma combinação de ligações covalentes, iônicas e metálicas, são materiais semicondutores (*band gap* ~ 3,4 eV) e tem despertado grande interesse devido a sua boa performance como rede hospedeira para vários íons dopantes, incluindo os íons de TR. Dentre as vantagens das matrizes de tungstato em diversas áreas, destaca-se sua alta estabilidade química, alto coeficiente de absorção de raios X e alta geração de luz. Além disso, tungstatos possuem baixa energia de fônon que pode minimizar as perdas de energia devido as transições não radiativas aumentando desta forma a eficiência quântica.<sup>25</sup>

Dentre os óxidos semicondutores com fórmula  $AWO_4$ , o Tungstato de prata é um material em que A é um cátion monovalente ( $r_{Ag^+} = 1,22 \text{ \AA}$ ). Este material com fórmula  $Ag_2WO_4$  é melhor representado como  $Ag_8W_4O_{16}$ , no qual os átomos de tungstênio são coplanares e cada um está coordenado a oito oxigênios no poliânion  $W_4O_{16}^{8-}$ . Os octaedros de oxigênio dividem certas arestas, enquanto os íons de Prata são encontrados em 4 tipos diferentes de coordenação.<sup>26</sup> O Tungstato de prata pode ter três formas cristalográficas:  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ - $Ag_2WO_4$ . A fase  $\alpha$ -ortorrômbica é termodinamicamente estável e pertence ao grupo espacial ( $Pn2n$ ), a fase  $\beta$ -hexagonal pertence ao grupo espacial ( $P6_3/m$ ) e a fase  $\gamma$ -cúbica pertence ao grupo espacial ( $Fd\bar{3}_m$ ), sendo que as duas últimas fases podem converter-se na fase  $\alpha$ -, devido à sua baixa estabilidade. Além disso, a fase  $\gamma$ - foi descoberta na tentativa de melhorar a cristalinidade da fase  $\alpha$ -. Todas estas fases foram estudadas, sendo dependentes do pH, da temperatura e da ordem de adição dos reagentes. Quanto à sua estrutura, não é do tipo Wolframita nem Schelita, como a maioria dos tungstatos, principalmente em consequência do cátion ser monovalente.<sup>27</sup>

Cavalcante *et al*<sup>28</sup> simulou a rede para a fase  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> que é constituída de uma célula unitária com quatro *clusters* de Prata [AgO<sub>n</sub>] (n = 2, 4, 6, e 7) e três *clusters* octaédricos de Tungstênio [WO<sub>6</sub>], como mostra a FIGURA 1.1.2. Nesta célula unitária, todos os átomos de W (W1, W2, e W3) estão coordenados por seis átomos de O, que formam *clusters* distorcidos [WO<sub>6</sub>], possuindo uma configuração octaédrica, grupo de simetria O<sub>h</sub>, e um poliedro octaédrico (6 vértices, 8 faces e 12 arestas). Nesta célula, os átomos de Ag podem exibir 4 tipos de coordenação. Os átomos Ag1 e Ag2 são coordenados por sete átomos de O formando uma geometria dodecaédrica [AgO<sub>7</sub>]. Estes *clusters* são poliedros de geometria bipirâmide pentagonal irregular com grupo de simetria D<sub>5h</sub>, possuindo 7 vértices, 10 faces e 15 arestas. Os átomos Ag3 estão ligados a seis átomos de O, [AgO<sub>6</sub>], formando *clusters* octaédricos distorcidos e poliedros octaédricos distorcidos de simetria de grupo O<sub>h</sub> com 6 vértices, 8 faces e 12 arestas. Os átomos Ag4 e Ag5 estão coordenados por quatro átomos de O, formando uma coordenação tetraédrica, [AgO<sub>4</sub>]. Estes *clusters* são tetraedros distorcidos, com grupo de simetria T<sub>d</sub> com 4 vértices, 4 faces e 6 arestas. Por último, os átomos Ag6, ligados a dois átomos de O, formam *clusters* [AgO<sub>2</sub>] angulares com dois vértices, cujo grupo simétrico é C<sub>2v</sub>.



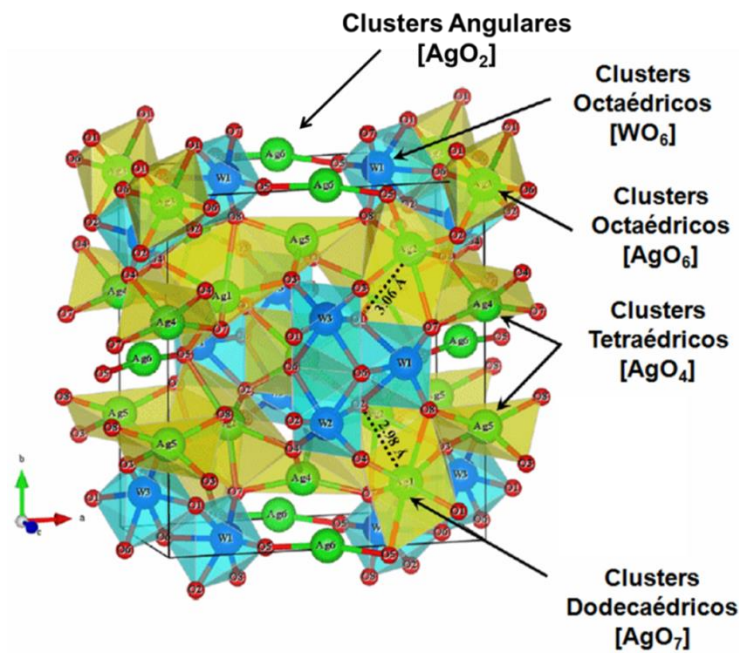


FIGURA 1.1.2 - Representação esquemática da célula unitária dos cristais de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ .

A fase  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  possui energia de *gap* entre 2,9 e 3,5 eV possibilitando seu uso em várias aplicações ópticas além do uso na área biológica. O tungstato de prata já vem sendo estudado para uso na quebra oxidativa de compostos orgânicos,<sup>29</sup> na área dielétrica,<sup>30</sup> optogenética/eletrofisiologia,<sup>31</sup> propriedades fotocatalíticas e bactericidas.<sup>32</sup> Além disso, propriedades fotocatalíticas, bactericidas e atividade anticâncer do  $\text{Ag}@\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$  foi testado.<sup>33</sup> A atividade fungicida contra *Candida albicans* também foi estudada.<sup>34</sup> Recentemente, Zhang *et al*<sup>35</sup> sintetizaram *clusters* esféricos de tungstato de prata pela primeira vez por uma rota dinâmica usando *template* e controlando a distribuição de energia na superfície do cristal. Este trabalho também mostrou a boa estabilidade fotocatalítica sob luz visível e a atividade antimicrobiana para a fase hexagonal do  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , o que mostra a

possibilidade de obter esta nova fase de forma estável e com boas possibilidades de aplicações.

O tungstato de prata também tem sido utilizado para fixação química do CO<sub>2</sub>,<sup>36</sup> catalisador em química orgânica,<sup>37</sup> agente microbiótico,<sup>38</sup> detector de luz,<sup>39</sup> fotocatalisador de poluentes orgânicos usando a fase  $\alpha$ - e  $\beta$ -,<sup>40-44</sup> lubrificantes,<sup>45</sup> eletrocatalisador<sup>46</sup> e sensor de gás ozônio.<sup>47</sup> Pesquisas aplicadas em cerâmicas sanitárias devido as suas propriedades antimicrobianas e bactericidas também estão sendo desenvolvidas.<sup>48</sup> Nosso grupo de pesquisa também descobriu recentemente o crescimento *in situ* da Prata metálica na superfície do Tungstato de prata quando este foi bombardeado por um feixe de elétrons acelerados a partir de um microscópio eletrônico sob alto vácuo. Este processo foi explicado e ainda confirmou a eficiência bacteriostática e bactericida especialmente no combate ao *Staphylococcus aureus*.<sup>49-57</sup> A fase  $\gamma$  foi sintetizada recentemente e a parte estrutural e teórica elucidada, possibilitando dessa forma iniciar os estudos dessa fase e suas aplicações em outras áreas bem como completar os estudos das fases  $\alpha$ - e  $\beta$ -.<sup>27</sup>

### 1.1.3 - O íon Eu<sup>3+</sup>

Um bom fósforo LED (Diodo Emissor de Luz) deve possuir absorção suficientemente forte da radiação do LED, alto rendimento quântico, pureza de cor e temperaturas de *quenching*, estabilidade química e térmica e ausência de saturação da emissão em altos fluxos. Fontes de luz com materiais no estado sólido baseado em chips semicondutores InGaN emissores no azul se tornaram uma revolução na indústria de iluminação depois da descoberta do LED por S. Nakamura em 1991. No entanto, a mistura da luz azul emitida pelo diodo e a luz amarela emitida pelo fósforo Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (YAG:Ce) geralmente

gera uma luz branca fria devido a deficiência do componente vermelho do espectro. Para suprir esta necessidade, alguns fósforos vermelhos são adicionado à fonte de luz. Estes são na maioria das vezes, fósforos baseados em nitretos que são muito caros e requerem técnicas de síntese sofisticadas. Outra forma de produzir luz branca no estado sólido é empregando chip de LED emissor no UV próximo e revesti-lo com fósforos vermelho, verde e azul. A vantagem deste método é a seleção ampla de fósforos comparado a excitação do LED azul. Materiais inorgânicos dopados com TR são os mais utilizados como ativadores nesta abordagem. Como há fósforos eficientes emissores no azul ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ) e verde ( $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ) o foco principal esta na procura de novos fósforos emissores na região do vermelho úteis e relativamente baratos. Infelizmente, é difícil achar materiais com todos os critérios mencionados, e a publicação de fósforos eficientes dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com alta estabilidade térmica é bem raro. Logo, materiais dopados com Európio trivalente são geralmente considerados bons candidatos para fósforos emissores no vermelho para LEDs. Por outro lado, íons  $\text{Eu}^{3+}$  possuem baixa força de absorção devido a natureza de spin e paridade proibida das transições intraconfiguracionais  $[\text{Xe}]4f^6 \rightarrow [\text{Xe}]4f^6$ . No entanto, nas matrizes de molibdatos, tungstatos, niobatos e vanadatos, estas transições, especialmente em comprimentos de onda curto ( $< 400 \text{ nm}$ ), se tornam fortes devido a mistura com a Banda de Transferencia de Carga (BTC) localizada em baixa energia. A posição da BTC depende do material hospedeiro bem como as emissões do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Dessa forma, selecionando uma matriz apropriada pode-se obter absorção forte bem como um perfil de emissão desejada. Além disso, molibdatos e tungstatos dopados com TR atraem muita atenção devido aplicação nas áreas de laser, cintiladores, *upconverters*, e bio-imagem. Estes exemplos reforçam a

versatilidade destes materiais e o grande interesse em aprofundar ainda mais seu estudo. <sup>58, 59</sup>

Dessa forma, materiais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  tornam-se atraentes devido seu uso como sonda intrínseca por causa do seu estado fundamental  ${}^7\text{F}_0$  não degenerado e multipletos  ${}^{2S+1}\text{L}_J$  não sobrepostos. Este íon é sensível à simetria da rede local e como consequência pode ser usado para identificar mudanças no ambiente químico. Estas vantagens advêm da sua configuração eletrônica ( $[\text{Xe}]4f^6$ ) que também resulta em uma luminescência pura e forte na região do vermelho quando excitado na região UV do espectro eletromagnético. <sup>60-64</sup>

As intensidades das transições 4f-4f dependem fortemente da natureza e da estrutura do ambiente químico em torno do íon TR. Isso se deve ao fato de que essas linhas são proibidas pela regra de Laporte e, portanto, suas intensidades são submetidas a mecanismos de segunda ordem. Dentre estes, pode-se destacar os mecanismos do tipo dipolo-elétrico forçado e de Campo Pseudo-multipolar (PMF) como os mais relevantes na maioria dos casos. <sup>65</sup>

Como consequência, a excitação direta dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é um processo relativamente ineficiente devido ao caráter proibido das transições 4f-4f, mas quando inseridos em matriz inorgânica, podem exibir emissão luminescente eficiente quando excitados na região do UV. Estes materiais possuem várias vantagens como deslocamento Stoke alto, espectro bem definido, tempo de vida longo, alta estabilidade química e fotoquímica, baixa toxicidade, e *photobleaching* reduzido como resultado da proteção dos elétrons 4f. <sup>9</sup> O íon  $\text{Eu}^{3+}$  já vem sendo utilizado para aumentar a luminescência ou as propriedades intrínsecas de várias matrizes de tungstato. <sup>66-74</sup> Estes trabalhos possuem como foco a quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$  para obter a máxima intensidade luminescente,

especialmente relacionada a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Além disso, estes trabalhos estudaram a influência do  $\text{Eu}^{3+}$  no comportamento estrutural, óptico e morfológico destes materiais. Logo, há um interesse significativo em aumentar a intensidade das emissões do  $\text{Eu}^{3+}$  e desenvolver novos materiais com potenciais aplicações em várias áreas de tecnologia.

O uso do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $[\text{Xe}] 4f^6$ ) na luminescência esta baseado nas suas propriedades ópticas que apresentam várias vantagens quando comparado com as outras TR. Além da luminescência na região do vermelho, outros atrativos relacionados ao seu uso como sonda espectroscópica esta baseado em: (i) níveis  ${}^5D_J$  ( $J= 0-3$ ) bem separados dos níveis  ${}^5F_J$  ( $J'= 0-6$ ); (ii) nível emissor  ${}^5D_0$  e nível fundamental  ${}^7F_0$  são não degenerados ; (iii) nível emissor  ${}^5D_0$  e nível fundamental  ${}^7F_0$  é permitido por dipolo elétrico forçado quando o íon esta em um sítio de baixa simetria; (iv) a transição dipolo magnética  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é permitida e tomada como transição de referência; (v) transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  pode fornecer informações sobre o caráter covalente da ligação entre a TR e o ligante; (vi) tempo de decaimento luminescente do nível  ${}^5D_0$  é longo (ms) e possui amplo deslocamento Stoke ( $\Delta\lambda = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ex}}$ ) quando excitado diretamente no nível  ${}^5L_6$  ( $\sim 393$  nm).<sup>68</sup>

Devido aos picos abundantes do  $\text{Eu}^{3+}$  localizados desde o UV, passando por todo o visível até o região do IV médio, geração multicolorida de cristais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser obtidos e é particularmente atrativo tanto para exploração fundamental quanto para aplicações tecnológicas em iluminação moderna e no campo de displays. Fósforos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  exibem excelente geração de luz, propriedade de rendimento de cor e estabilidade superior sob bombardeamento de elétrons. Além disso, a emissão de cor pode ser determinada e ajustada por vários fatores, como o tipo e o nível de íons dopantes, introdução de íons de não-TR, nova matriz, condição experimental,

tamanho de partícula, cristalinidade e fase. Dentre estas, ajuste fino do tipo e níveis de dopagem são os mais eficientes e convenientes métodos em materiais *Down Conversion* (DC) and *Up Conversion* (UC).<sup>8,9</sup>

Logo, compostos inorgânicos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  aparecem como uma alternativa a iluminação tradicional (lâmpadas incandescentes e fluorescentes) por causa do seu baixo consumo de energia, longo tempo de vida, alta confiabilidade, melhor eficiência energética e características ambientalmente corretas<sup>60, 61</sup>. Além disso, o uso destes materiais no campo da astrofísica<sup>75</sup> e em sistema de detecção de raios X<sup>58</sup> vem sendo explorado ultimamente.

#### 1.1.4 - Teoria de Judd e Offelt

A Teoria de Judd e Offelt (JO) é uma ferramenta útil para análise do espectro luminescente de íons de TR em vários materiais. Esta teoria permite estimar três parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) que são sensíveis ao ambiente em que os íons dopantes estão localizados. Estes parâmetros fornecem propriedades ópticas relacionadas a probabilidade de transição radiativa para emissão espontânea, tempo de vida radiativo dos estados excitados e Relação de *branching*, que prediz a intensidade fluorescente das transições de lasers.<sup>76</sup>

Dessa forma, esta teoria torna-se indispensável para analisar os espectros de materiais dopados com TR e a dependência composicional dos parâmetros espectroscópicos. Os resultados obtidos trazem informações da estrutura local e da ligação em torno do íon de TR através dos parâmetros de intensidades ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ ) que possuem contribuição dipolo elétrico forçado e mecanismo de acoplamento dinâmico das transições eletrônicas f-f. Estes parâmetros fornecerão probabilidades radiativas dos íons ativadores em

diferentes matrizes, além de ser possível calcular a taxa de transição radiativa dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  da transição radiativa dipolo-elétrica proibida por paridade entre os vários níveis de energia deste elemento. Uma vez que os espectros de emissão dos materiais dopados com íons de TR possuem transições suficientes e intensidade de emissão absoluta conhecida, pode-se calcular as propriedades de transições ópticas a partir da teoria de JO. Isto é particularmente importante porque é difícil obter espectros de absorção e índice de refração de pós cristalinos.<sup>77</sup> Os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ) dependem da geometria local, do átomo ligante e da polarizabilidade na primeira esfera de coordenação do íon metálico, sendo todos estes parâmetros igualmente dependentes da polarizabilidade do átomo ligante.

O grau de covalência, polarizabilidade do ambiente químico do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e o comportamento assimétrico do ativador e do ligante é dado pelo parâmetro  $\Omega_2$  (efeitos à curto alcance). Este parâmetro é influenciado mais fortemente por pequenas mudanças angulares na geometria de coordenação local. Além disso, este efeito somado com mudanças nas polarizabilidades ( $\alpha$ ) dos átomos ligantes tem sido utilizado para racionalizar o caráter hipersensível de certas transições f-f em mudanças no ambiente químico. O aumento no valor de  $\Omega_2$  indica mais covalência da ligação M-O e mais polarizável o ambiente em torno do íon metálico.

Informações sobre o *bulk* do material como viscosidade e rigidez (efeitos à longo alcance) é dado pelo parâmetro de intensidade  $\Omega_4$ .<sup>13, 14, 77-79</sup> O parâmetro  $\Omega_2$  é muito mais sensível à mudanças angulares pequenas no ambiente químico do  $\text{Eu}^{3+}$ , e por causa disso tende a decrescer mais rápido se o sítio local se tornar mais simétrico, na maioria das vezes contendo centro de inversão. Por outro lado, os parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  são mais sensíveis à distância da

ligação “átomo ligante-íon metálico”, logo não apresentam este mesmo comportamento que o parâmetro  $\Omega_2$ .<sup>80</sup>

### 1.1.5 - Método de Coprecipitação

A intensidade luminescente de um material é diretamente relacionada com a morfologia e distribuição de tamanho das partículas. Alguns métodos foram utilizados para sintetizar os cristais de Tungstato de prata ( $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) como método sonoquímico<sup>28</sup>, precipitação homogênea supersônico-assistido,<sup>48</sup> hidrotermal convencional,<sup>40, 81, 82</sup> hidrotermal micro-ondas,<sup>38</sup> reação do estado sólido<sup>43, 83, 84</sup> ou pelo processo de crescimento de cristais conhecido por Czochralski<sup>85</sup>. Estes métodos precisaram de temperaturas, tempo e pressão elevados, longo tempo de processamento e equipamentos sofisticados com elevado custo de manutenção. Além disso, estas técnicas podem induzir a aglomeração de partículas e *clustering* dos íons lantanídeos opticamente ativos reduzindo sua intensidade luminescente. Logo, torna-se necessário superar tais limitações de ordem experimental com o uso de condições de síntese mais amenas.<sup>86, 87</sup>

Os métodos tradicionais no estado sólido possuem algumas limitações como uso de alta temperatura (> 1200 °C) ou longo tempo de reação, alto consumo de energia, não-homogeneidade das partículas e distribuição de tamanho de partícula desigual. Por outro lado, métodos químicos *soft* como sol-gel e métodos hidrotérmicos são processos complexos com baixa taxa de produção e longos ciclos de preparação (algumas vezes chegando a dias). Dentre os métodos conhecidos, o de coprecipitação é um dos mais atrativos por ser de fácil execução e não necessita de várias etapas multisequenciais ou



equipamentos sofisticados. Este é um método efetivo e ambientalmente correto de preparo de materiais inorgânicos nanométricos e de morfologia controlada. Na maioria dos casos usa-se apenas água como solvente para dissolução dos sais e não necessita de pressão. É uma das abordagens mais simples, versáteis e de melhor custo-efetivo disponível para obter pós cristalinos, quimicamente purificados, monofásicos, em baixa temperatura, e geralmente em curto tempo de síntese com pouca ou nenhuma geração de impurezas residuais quando comparado com as reações no estado sólido convencionais.<sup>88</sup> Este é também um método de precipitação que não precisa de catalisadores ou agentes complexantes.<sup>89</sup> Durante a síntese é necessário equipamentos simples e de fácil operação além de produzir a fase desejada sem perda da qualidade e da pureza ao mesmo tempo que permite alta cristalinidade, tamanho de partícula e morfologia bem homogêneos.<sup>90</sup> Todas estas vantagens torna este método bem atrativo para a indústria e no meio científico para produção em pequena e larga escala pela simples precipitação dos sais precursores.

Logo, esta Tese buscou um método simples e eficiente de produção de materiais a base de Prata dopada com íons TR e codopadas com íons  $\text{Li}^+$  para aplicação fotoluminescente. Várias técnicas de caracterização estruturais, ópticas e fotoluminescentes foram usadas para confirmar a fase bem como a aplicação dos materiais obtidos. Com isso, espera-se que este texto contribua para a comunidade científica nesta área de pesquisa e ajude como fonte em trabalhos futuros.

## 1.2 - Objetivos

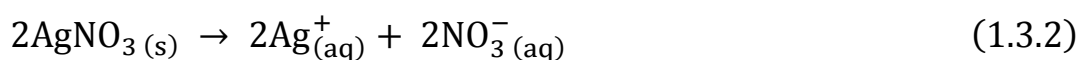
Considerando todas as vantagens da matriz Tungstato, incluindo a facilidade para dopagem, esta primeira parte do trabalho tem como objetivo sintetizar o Tungstato de prata puro e dopado com íons Európio usando o método de coprecipitação. Os objetivos específicos são:

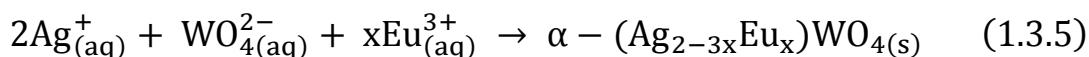
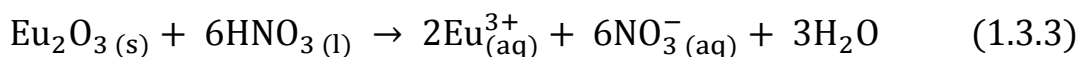
- i) Sintetizar a fase termodinamicamente estável (fase  $\alpha$ ) do Tungstato de prata ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ) pelo método de Coprecipitação (CP) utilizando condições amenas de síntese;
- ii) Sintetizar os pós de Tungstato de prata dopado com diferentes quantidades de Európio ( $\alpha\text{-Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ) e verificar a influencia destas quantidades na matriz;
- iii) Verificar a influência que o Európio tem nas propriedades estruturais, ópticas, fotoluminescentes e morfológicas do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ;
- iv) Estudar os parâmetros fotofísicos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nesta matriz.

## 1.3 - Metodologia

### 1.3.1 - Síntese dos materiais

Os materiais foram preparados pelo método de CP de acordo com as seguintes etapas. Primeiramente, uma solução de Tungstato de sódio e outra de Nitrato de prata foram preparadas pela dissolução dos respectivos sais ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Aldrich 99% e  $\text{AgNO}_3$ ; Aldrich 99.0%) separadamente em 50 mL água deionizada (pH ~6) sob agitação à 90 °C (reações 1.3.1 e 1.3.2). Paralelamente, uma terceira solução, contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$  foi preparada pela abertura do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.999%) em menor volume possível de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  (Synth, 65%) sob aquecimento (reação 1.3.3). No caso da amostra pura, foram misturadas as soluções contendo os íons Prata e Tungstato (reação 1.3.4). Para as amostras dopadas, as soluções contendo os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$  foram misturadas considerando a estequiometria da reação e após 5 minutos, esta solução foi adicionada à solução anterior contendo íons Tungstato (reação 1.3.5). Para a síntese destas amostras as quantidades em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  adicionadas foram 0,005, 0,01, 0,02 e 0,04. As sínteses prosseguiram em temperatura de aproximadamente 90 °C sob agitação por 30 minutos. As reações relacionadas às etapas descritas estão demonstradas abaixo. Após as sínteses, os pós foram lavados com água deionizada, centrifugados e secos em estufa a 60 °C por 12 horas.





## 1.3.2 - Métodos de caracterização

### 1.3.2.1 - Difração de raios X (DRX)

A ordem a longo alcance dos pós foi determinada com um Difratorômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku, Japão) de ânodo rotatório, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 40 kV e 150 mA. Foi utilizado passo de  $0,2^\circ$  com acumulação de 1s/ponto com abertura da fenda de divergência de  $0,5^\circ$  e da fenda de recepção de  $0,3^\circ$ . O monocromador do equipamento é o de grafite.

#### 1.3.2.1.1 - Refinamento Rietveld

Os refinamentos Rietveld das medidas de DRX foram feitos utilizando o software *General Structure Analysis (GSAS)*.<sup>91</sup> Neste método de refinamento, as medidas de perfil de intensidade dos pós permitem estimar uma aproximação do modelo estrutural à uma estrutura real.<sup>92</sup> Nesta análise os pós foram medidos no mesmo equipamento de DRX e os padrões foram feitos de  $5^\circ$  à  $110^\circ$  em um passo de  $0,02^\circ$ .

### **1.3.2.2 - Espectroscopia de espalhamento micro-Raman (MR)**

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a ordem a curta distância e fornecer informações sobre a estrutura e simetria/assimetria molecular. Os espectros micro-Raman foram obtidos usando um Espectrofotômetro modelo Horiba Jobin Yvon LabRam HR 800 nm (T64000). A excitação utilizada para o laser de íon argônio foi de 632,8 nm (modelo CCD DU420A00E-325) operando no intervalo de 25-1000  $\text{cm}^{-1}$  e mantendo-se na potência máxima de 8 mW.

### **1.3.2.3 - Espectroscopia de absorção de luz na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)**

O efeito das distorções estruturais sobre a distribuição dos estados eletrônicos dos compostos foi efetuada a partir de medidas de espectroscopia de absorção de luz na região do Ultravioleta-visível (UV-vis). As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% de refletância (preto) e 100% de refletância (Branco). Na região de medida ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

### **1.3.2.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)**

Para as medidas fotoluminescente com laser, utilizou-se um laser de  $\text{Kr}^+$  Innova 200 da Coherent na linha de 350,7 nm com potência de saída de

aproximadamente 500mW, sendo que a potência que atinge a amostra fica em torno de 14mW após passagem do feixe por diversos componentes ópticos (1 prisma, 4 espelhos, 2 lentes, chopper 138Hz e uma íris). A aquisição de dados foi efetuada utilizando um PC com interface para comandar o motor de passo do monocromador e receber sinal do Lock-in SR530 da Stanford Research Systems. O monocromador é da Thermo Jarrell Ash de 27 cms com torre de 3 grades de difração e o detector para a região visível é uma fotomultiplicadora (PMT) modelo R955 da Hamamatsu operando 500V. Filtro passa alta L37. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos (IFSC-USP). Para as medias com lâmpada, utilizou-se um Espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon (Fluorolog 3), modelo iHR-320 com lâmpada de Xenônio de 450 W.

### **1.3.2.5 - Coordenadas de cor (CIE)**

Com o intuito de verificar a cor das amostras, foi utilizado o Diagrama de cromaticidade padrão (CIE), e a partir das coordenadas x e y, localizar a cor correspondente nesta projeção bidimensional. Tais coordenadas foram obtidas a partir do espectro de emissão usando o software SpectraLux v2.0.<sup>93</sup>

### **1.3.2.6 - Fluorescência de raios X (FRX)**

A análise elementar das nanopartículas foram feitas em um espectrômetro sequencial de fluorescência XRF 720 (Shimadzu Corp, Kyoto, Japão) operando em 4 kV e 80 mA.

### **1.3.2.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 kV equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução para altas magnificações. Adicionalmente, a Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foi utilizada para obter a composição elementar acoplando um EDAX (USA) nesse mesmo equipamento.

### **1.3.2.8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para verificar detalhes adicionais na morfologia dos materiais utilizando um equipamento Jeol JEM 2100F operando em 200 kV.

### **1.3.2.9 - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)**

Os espectros de XPS foram adquiridos utilizando um espectrômetro ScientaOmicron ESCA+ equipado com uma fonte de raios X monocromática (K-Alpha 1486,6 eV) e um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução e equipado com 125 canais individuais de detecção. Durante as medidas a pressão da câmara de análise foi de  $2 \times 10^{-9}$  mbar e os espectros de *survey* e alta resolução foram registrados com uma energia de 50 e 20 eV, respectivamente.

## 1.4 - Resultados

### 1.4.1 - Difração de raios X

Para verificar a fase, cristalinidade e a influência do dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) na estrutura das amostras, utilizou-se a técnica de Difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X ( $10^{-10}$  m) é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre a rede cristalina, de modo que os raios X podem ser difratados pelos cristais.

Na FIGURA 1.4.1 está ilustrado o padrão de difração das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  ( $x = 0, 0,005; 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ) sintetizadas pelo método de CP a  $90^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Os picos intensos e bem definidos estão relacionados à estrutura ortorrômbica, grupo espacial não centrossimétrico  $Pn2n$ , grupo pontual de simetria  $C_{2v}^{10}$  e duas fórmulas moleculares por célula unitária ( $Z = 2$ ) referente ao  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ , e estão de acordo com a ficha cristalográfica *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) No. 4165 indicando a pureza de fase das amostras.<sup>26</sup> Estes padrões de difração intensos e definidos observados na FIGURA 1.4.1 indicam a alta cristalinidade dos materiais que também favorece uma maior eficiência luminescente.<sup>61</sup>

Analisando o padrão de difração, pode-se concluir que os precursores foram completamente convertidos em  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  com o tempo e temperaturas usados no método de CP. Uma vez que fases secundárias ou fases relacionadas aos precursores não foram observadas, pode-se concluir que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram incorporados eficientemente na rede. Como há uma diferença maior no número de coordenação, raio iônico e densidade eletrônica entre os íons  $\text{W}^{6+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , espera-se que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  tenham ocupado os sítios de



$\text{Ag}^+$  na rede cristalina [ $r_{\text{Ag}^+} = 1,22 \text{ \AA}$  (NC = 7),  $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1,01 \text{ \AA}$  (NC = 7) e  $r_{\text{W}^{6+}} = 0,60 \text{ \AA}$  (NC = 6)].<sup>94</sup>

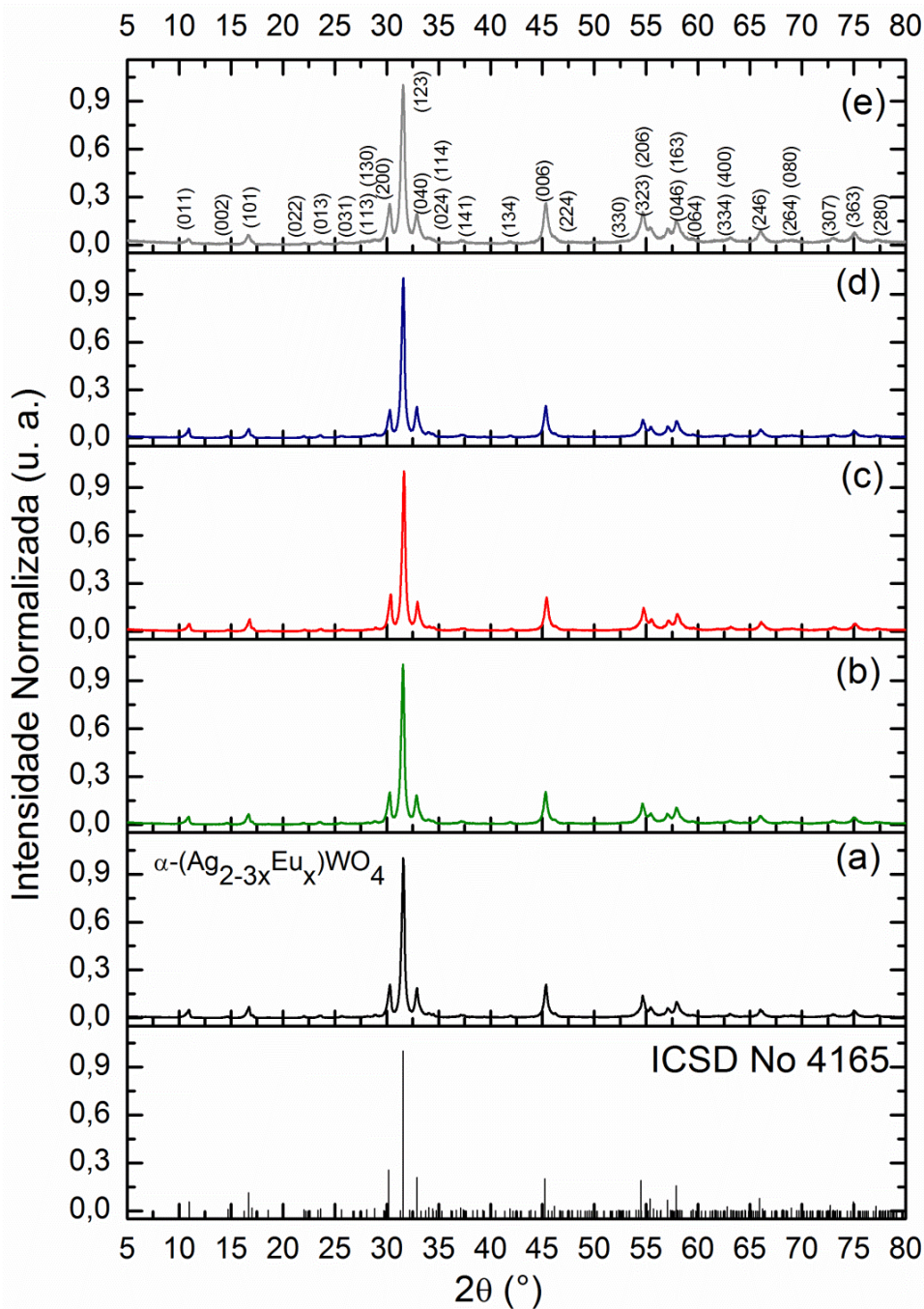


FIGURA 1.4.1 – Padrão de Difração de raios X das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

A FIGURA 1.4.2 mostra uma ampliação na região de  $30^\circ$  a  $32^\circ$  do padrão de difração de raios-X. Nesta imagem é possível ver um deslocamento na posição do pico mais intenso (123) para ângulos maiores para a dopagem com 0,01 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ . Este comportamento pode ser explicado pelo raio levemente menor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  com relação aos íons  $\text{Ag}^+$ , resultando em um espaçamento interplanar “d” um pouco menor de acordo com a equação de Bragg ( $n \lambda = 2 d \sin \theta$ , sendo  $n = \text{constante}$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X e  $\theta$  é o ângulo de incidência) e, portanto, resultando em deslocamentos para maiores valores de  $2\theta$ .<sup>71, 95</sup> Além disso, as intensidades relativas dos picos de difração não alteraram com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando que os cristais de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  não cresceram por causa do dopante. Por fim, a fase cristalina foi claramente observada para todas as amostras dopadas e não houve transformação de fase.<sup>96</sup> Pode-se concluir, portanto, que estes resultados mostraram ordem a longo alcance pra todas as amostras e estão de acordo com a literatura.<sup>70, 71</sup>

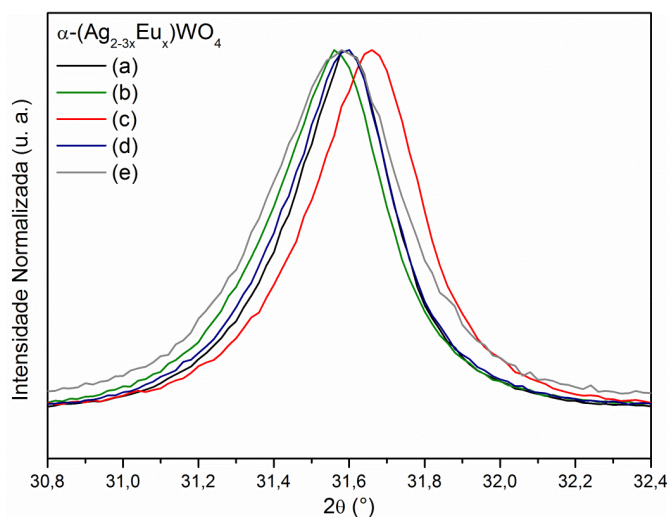


FIGURA 1.4.2 – Padrão de Difração de raios X das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  ampliada na região do plano (123) em  $31,6^\circ$ . (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,005$ , (c)  $x = 0,01$ , (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

### 1.4.1.1 - Refinamento pelo método de Rietveld

O método de refinamento Rietveld <sup>92</sup> foi usado para verificar diferenças no arranjo estrutural da amostra pura e dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Nesta análise, os parâmetros refinados foram fator de escala, *background*, deslocamentos das constantes de rede, parâmetros de perfil largura à meia altura ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ), parâmetros térmicos isotrópicos, parâmetros de rede, fator de deformação anisotrópico, orientação preferencial e posição atômica funcional. O *background* foi corrigido usando o polinômio de primeira ordem Chebyshev. A função de perfil do pico foi modelada usando a convolução de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) <sup>97</sup> com a função assimétrica descrita por Finger *et al.* <sup>98</sup>, que descreve a assimetria devido a divergência axial. Para descrever a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens. <sup>99</sup>

Na FIGURA 1.4.3 está ilustrado os refinamentos Rietveld para os padrões observados *versus* os padrões calculados das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  ( $x = 0, 0,005; 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ) sintetizadas pelo método de CP a  $90^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

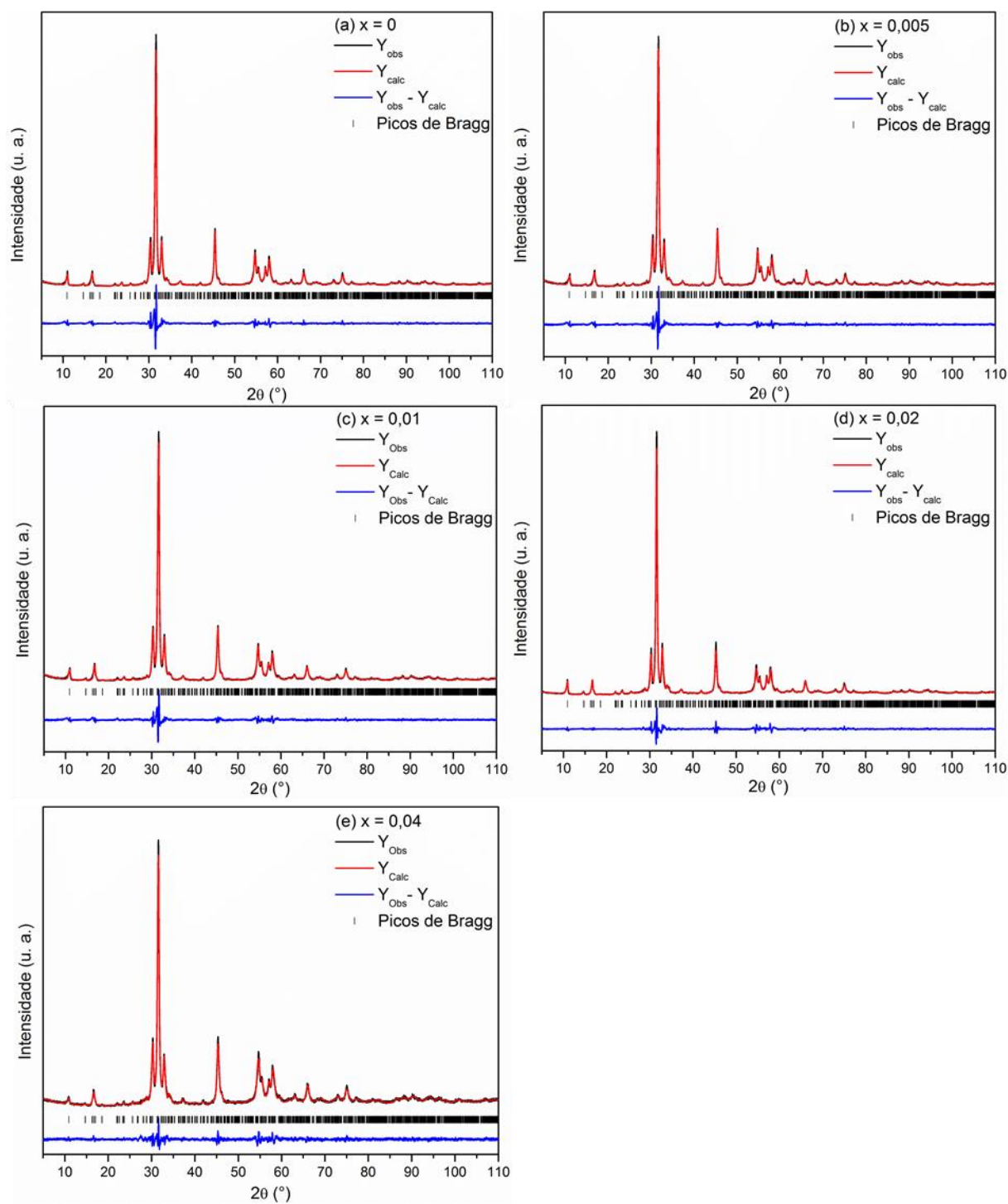


FIGURA 1.4.3 - Refinamento Rietveld dos Padrões de DRX das amostras  $\alpha$ -( $\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x$ ) $\text{WO}_4$ . (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0,005$ , (c)  $x = 0,01$ , (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

Os padrões de difração medidos foram ajustados para a ficha cristalográfica ICSD No. 4165.<sup>26</sup> As diferenças entre os dados de perfil do padrão de raios-X observado experimentalmente e calculado teoricamente mostram pequenas diferenças perto de zero na escala de intensidade como ilustrado por uma linha ( $Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$ ) nas FIGURAS 1.4.3(a)-(e). Detalhes da qualidade do refinamento estrutural estão mostrados na TABELA 1.4.1.

TABELA 1.4.1 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ .

Formula refinada $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$	Parâmetros de rede (Å)			Volume célula (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_{\text{Bragg}}$ (%)	$R_{\text{wp}}$ (%)	$R_{\text{p}}$ (%)
	a	b	c					
<b>x = 0</b>	10,8834(5)	12,0378(6)	5,90717(30)	773,91(4)	2,30	2,39	10,99	8,65
<b>x = 0,005</b>	10,8716(5)	12,0323(6)	5,90253(28)	772,12(4)	1,97	2,10	9,88	7,78
<b>x = 0,01</b>	10,8679(5)	12,0280(6)	5,90062(27)	771,33(4)	1,86	2,18	9,19	7,27
<b>x = 0,02</b>	10,8617(4)	12,0282(5)	5,89675(25)	770,38(7)	1,84	2,57	8,61	7,09
<b>x = 0,04</b>	10,8880(6)	12,0483(7)	5,90934(30)	775,19(5)	1,37	2,77	7,89	6,61

Esta Tabela mostra pequenas variações dos parâmetros estatísticos ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{p}}$ ,  $R_{\text{Bragg}}$  e  $\chi^2$ ) o que sugere que os resultados de refinamento são confiáveis e com bons resultados numéricos. Os dados de refinamento estrutural confirmam que todos os cristais  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  são cristalizados na estrutura ortorrômbica com grupo espacial de simetria nomeado por Herman-Mauguin ( $Pn2n$ ) e duas formulas moleculares por célula unitária ( $Z = 2$ ).<sup>26</sup> É possível observar uma pequena diminuição nos valores de parâmetros de rede com a substituição dos átomos de Prata por alguns átomos de Európio devido a mudança de *clusters* de  $[\text{AgO}_n]$  por *clusters* de  $[\text{EuO}_n]$  o que causa uma contração na densidade eletrônica nos sítios de Ag e, conseqüentemente, no

volume da célula da estrutura ortorrômbica. Há uma contração no volume também devido à diferença de raio entre os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , como explicado na seção de DRX. Porém, quando a dopagem atinge 0,04 mol, o volume e os outros parâmetros alteram novamente, possivelmente devido a deformações na célula unitária pois esta atinge seu limite de saturação com esta quantidade de dopante. Além disso, os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos neste trabalho são próximos a outros trabalhos da literatura <sup>28</sup>, sendo que pequenas variações podem estar relacionadas a peculiaridades de cada método de síntese onde variáveis experimentais (temperatura, tempo de processamento, taxa de aquecimento, solventes, etc.) são suficientes para influenciar a organização dos *clusters*  $[\text{WO}_6]$ ,  $[\text{AgO}_n]$  e  $[\text{EuO}_n]$  na rede cristalina. Por fim, sabe-se que estas variáveis causam a formação ou redução de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorção das ligações, tensão e deformação na rede cristalina) e que resultam em alterações na ordem à longo-alcance dos materiais. Essas variações nos parâmetros de rede ocorrido devido a dopagem, especialmente acima de 0,01 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , mostra que para estas amostras ocorreu a formação de uma solução sólida entre os íons dopantes e a matriz. <sup>100</sup>

#### 1.4.1.2 - Representação da Célula Unitária

A representação da célula unitária dos microcristais ortorrômbicos  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$  estão ilustrados nas FIGURAS 1.4.4 e 1.4.5, respectivamente. Estas representações foram modeladas pelo programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) <sup>101, 102</sup> (3.3.8 para versão Windows<sup>®</sup> de 64-bit), usando os parâmetros de rede e as posições atômicas obtidas pelos dados de refinamento apresentados na TABELA 1.4.1.

A célula unitária do  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> consiste de poliedros distorcidos de [WO<sub>6</sub>] de configuração octaédrica sendo estes poliedros formados por três átomos de Tungstênio diferentes (W1, W2 e W3), porém, todos coordenados com seis átomos de Oxigênio. Por outro lado, os átomos de Prata podem ter 4 tipos diferentes de coordenação: i) átomos Ag1 e Ag2 são coordenados por sete átomos de Oxigênio, formando poliedros deltaedrais AgO<sub>7</sub>; ii) átomos Ag3 são coordenados por seis átomos de Oxigênio, formando poliedros octaedrais AgO<sub>6</sub>; iii) átomos Ag4 e Ag5 são coordenados por quatro átomos de Oxigênio, formando poliedros tetraedrais AgO<sub>4</sub> e iv) átomos Ag6 são coordenados por dois átomos de Oxigênio, formando poliedros angulares AgO<sub>2</sub>. Quando o Tungstato de prata é dopado com íons Eu<sup>3+</sup>, estes íons são provavelmente substituídos pelos íons de Ag<sup>+</sup> dos clusters AgO<sub>7</sub> (Ag1 e Ag2) devido ao número de coordenação e tamanhos semelhantes como discutido na seção de DRX. Como discutido na seção de Refinamento, ocorre pequenas variações no comprimento de ligação médio em ambos os *clusters* quando os íons Eu<sup>3+</sup> são substituídos na rede. Este comportamento pode ser explicado pelas diferenças na densidade eletrônica e tamanho dos átomos que podem causar atrações e/ou repulsões entre os átomos resultando em novos comprimentos de ligação. Estas distorções nos *clusters* de prata podem também causar diferenças no comprimento de ligação W-O uma vez que os poliedros de Ag e W estão todos interconectados pelos átomos de Oxigênio, logo a alteração no comprimento de ligação em um *cluster* também influenciará nos *clusters* adjacentes. Estes resultados confirmam que mesmo pequenas quantidades de dopantes são suficientes para causar distorções na rede do material.



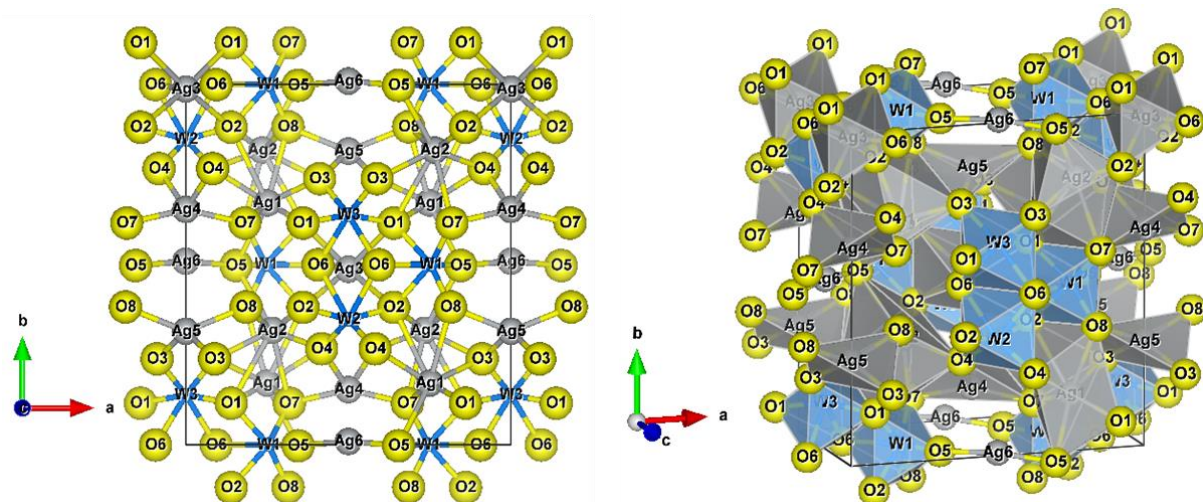


FIGURA 1.4.4 - Representação da célula unitária do  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ .

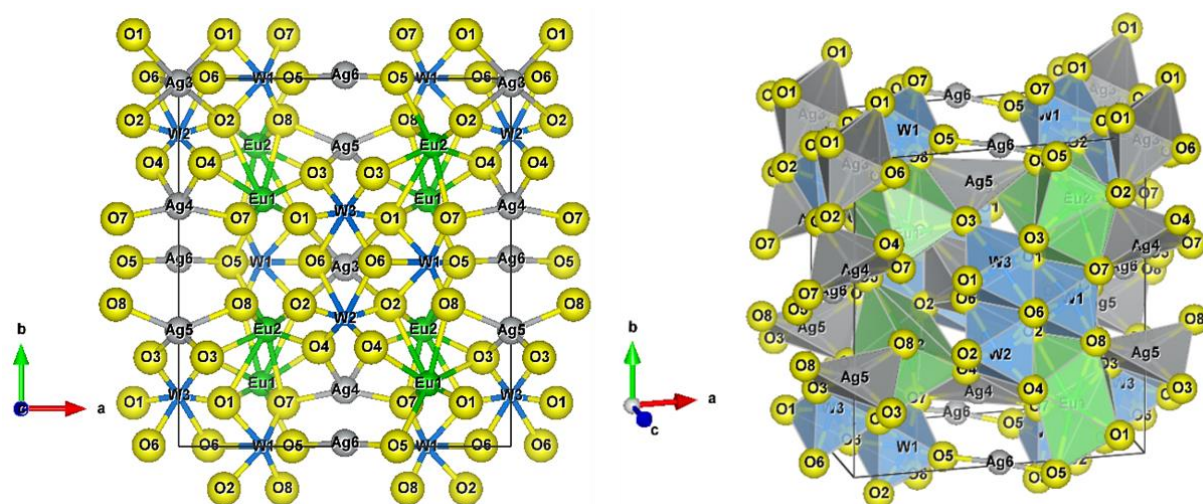


FIGURA 1.4.5 - Representação da célula unitária do  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$ .

## 1.4.2 - Fluorescência de raios X

A análise elementar das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  foi realizada por Fluorescência de raios X (FRX) para determinar a composição e quantidade



de dopante. Nesta análise, quando uma amostra é irradiada com raios X, os átomos da amostra geram raios X com comprimento de onda e energia únicos que são característicos de cada elemento que os gera. Como resultado, a análise qualitativa pode ser realizada investigando os comprimentos de onda destes raios X. A intensidade da fluorescência dos raios X é uma função da concentração, portanto a análise quantitativa também é possível medindo a quantidade de raios X no comprimento de onda específico de cada elemento.

A TABELA 1.4.2 mostra a composição dos cristais  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> obtidos pelo método CP a 90 °C por 30 minutos. Os coeficientes de composição e distribuição de cada elemento foram próximos aos valores nominais. Pequenos desvios observados podem ser devidos principalmente a efeitos de matriz e erros de equipamentos, como curva de calibração e efeitos de interferência, sendo que esses resultados confirmam a presença do dopante nas quantidades adicionadas, sem impurezas, demonstrando a eficiência do método de síntese adotado.

TABELA 1.4.2 - Análise elementar das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> obtido pela Espectroscopia de Fluorescência de raios X com a linha do Eu L $\alpha_1$  (5,849 keV).

$\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub>	Composição elementar (mol)	
	Teórico	Experimental
x = 0,005	0,005	0,0060
x = 0,01	0,01	0,0114
x = 0,02	0,02	0,0274
x = 0,04	0,04	0,0477

### 1.4.3 - Espectroscopia Raman

O espectro vibracional Raman de fósforos é útil para obter informações sobre alguns parâmetros que podem afetar a eficiência luminescente. Estes parâmetros incluem fase cristalográfica, energia de fônon da rede e sítio de simetria dos ativadores.<sup>103</sup> O  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> pertence ao grupo pontual de simetria  $C_{2v}^{10}$  e possui duas fórmulas moleculares por célula unitária ( $Z = 2$ ). A teoria de grupo prevê que há 21 modos Raman diferentes para esta estrutura segundo a representação redutível abaixo<sup>104</sup>

$$\Gamma = 6A_{1g} + 5B_{1g} + 5A_{2g} + 5B_{2g}$$

Na FIGURA 1.4.6 esta representado os espectros Raman obtidos à temperatura ambiente das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> ( $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ) excitadas com laser em 633 nm.

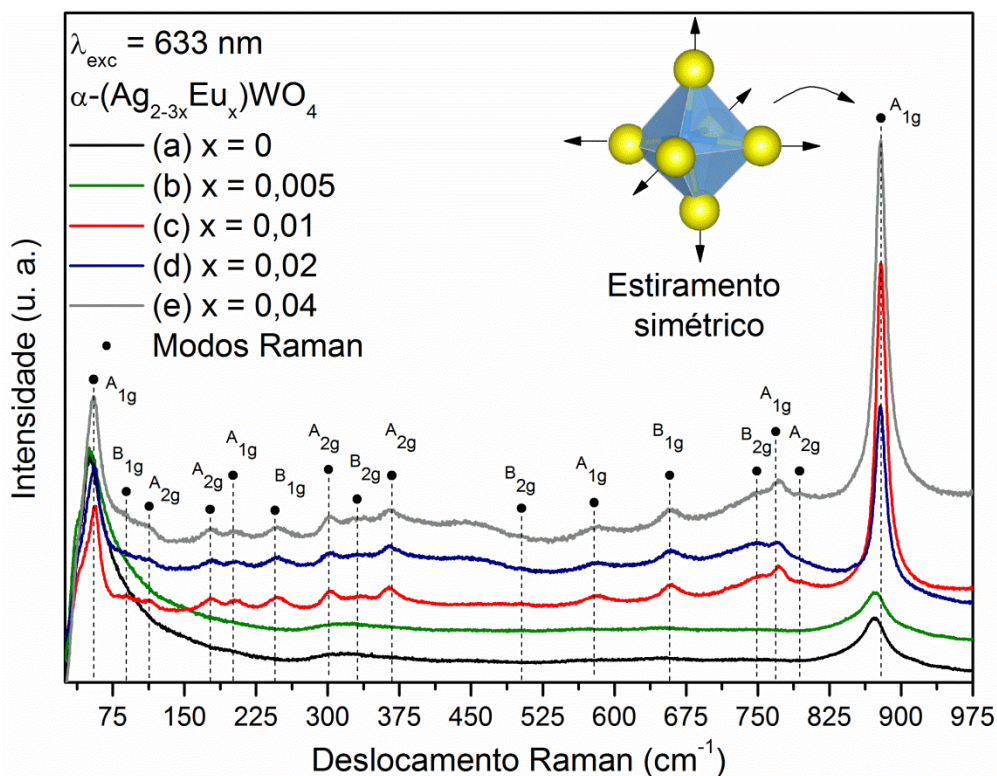


FIGURA 1.4.6 - Espectro Raman das amostras  $\alpha-(Ag_{2-3x}Eu_x)WO_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

A posição dos modos Raman e suas respectivas atribuições estão listadas na TABELA 1.4.3. Os modos abaixo de  $251 \text{ cm}^{-1}$  são relacionados às vibrações de rede translacionais dos íons  $Ag^+$  e  $W^{6+}$ , mas possui contribuição principal dos íons pesados de  $Ag^+$ . O modo angular fora do plano relacionado à ligação [W-O-O-W] é observado em  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos em  $330$  e  $367 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações angulares das ligações [O-W-O], [W-O-O-W] e [W-O-W]. O modo em  $502 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao modo vibracional fora do plano da ligação [W-O-O-W]. O modo em  $579 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração angular [W-O-W] e [W-O-O-W]. Os modos de estiramento simétrico do [W-O-O-W] estão localizados em  $658 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos em  $749$  e  $769 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento simétrico do [W-O-O-W] e [W-O]. Os modos de estiramento assimétricos do [W-O-W] e [W-O] estão relacionados ao modo em  $793 \text{ cm}^{-1}$  e o

modo observado em  $880\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento simétrico da ligação [W=O].<sup>77, 105</sup>

TABELA 1.4.3 - Atribuição dos modos Raman para as amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{2-x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ .

Posição do modo ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
56i	
89f	
113f	
176f	
200f	
245f	
300f	$\delta$ (W-O-O-W) fora do plano
330m	$\delta_s$ (O-W-O) * $\delta$ (W-O-O-W) *
367f	$\delta$ (W-O-W)
502mf	$\delta$ (W-O-O-W) fora do plano
579m	$\delta_{as}$ (W-O-W) * $\delta$ (W-O-O-W)
658m	$\nu_s$ (W-O-O-W)
749mf	$\nu_s$ (W-O-O-W) * $\nu_s$ (W-O)
769i	$\nu_{as}$ (W-O)
793mf	$\nu_{as}$ (W-O-W) * $\nu_{as}$ (W-O)
880mi	$\nu_s$ (W=O)

Abreviações: mi – muito intenso, i - intenso, m - médio, f - fraco, mf – muito fraco,  $\nu_s$  – estiramento simétrico,  $\nu_{as}$  – estiramento assimétrico,  $\delta_s$  – vibração angular simétrica,  $\delta_{as}$  – vibração angular assimétrica, T' – modo Translacional, \* - acoplamento de vibrações.

As principais características desses espectros são observadas para amostras com dopagem a partir de 0,01 mol. A partir desta concentração, observa-se uma melhor definição dos modos Raman devido à organização estrutural a curta distância, possivelmente devido às vacâncias de prata geradas

na matriz quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  substituem alguns sítios dos íons  $\text{Ag}^+$  conforme explicado na seção de DRX. Esta mudança ocorre devido o átomo de Európio ser menor, porém mais pesado e menos eletronegativo ( $\chi_{\text{Ag}} = 1,9$  e  $\chi_{\text{Eu}} = 1,2$ ) que o átomo de Prata, o que provoca mudanças nas vibrações dos átomos devido aos núcleos serem diferentes. Essa inserção de novos átomos cria novos *clusters* [Eu-W-O] de comprimento e energia de ligação diferentes, o que gera diferenças nas vibrações do material resultando em modos mais definidos devido à relaxação da rede. Estes resultados mostram que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  diminuem a tensão do material resultando em melhores modos Raman para as amostras dopadas. <sup>106-</sup>

108

#### 1.4.4 - Reflectância difusa no UV-vis

O espectro de reflectância difusa na região do UV-vis mostra a quantidade de luz refletida pela superfície da amostra nas regiões ultravioleta (10–400 nm), visível (400–700 nm) e infravermelho próximo (700–2500 nm). Sabe-se que as matrizes de Tungstato possuem absorção óptica governada por transições eletrônicas diretas, o que significa que os elétrons localizados nos estados de energia máximo na Banda de Valência (BV) revertem para os estados de energia mínima na Banda de Condução (BC) no mesmo ponto na zona de Brillouin depois do processo de absorção eletrônica. A BC do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  é composta pelos orbitais 5d do Tungstênio enquanto a BV possui contribuições tanto dos orbitais 4d da Prata quanto dos orbitais 2p do Oxigênio. <sup>43</sup>

A cor dos pós de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  é branca, indicando que não há absorção na região do visível o que esta de acordo com o espectro de reflectância que apresenta absorção na região ultravioleta aproximadamente em 350 nm. Esta banda de absorção bem definida está relacionada às transições

intrínsecas de semicondutores e está ligada a níveis de impurezas do material.<sup>43</sup>

<sup>61</sup> Os pós adquirem uma cor amarelo claro com a inserção do dopante. Isto ocorre devido à absorção na região do violeta-azul do espectro eletromagnético e que é responsável pela cor vermelha da emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . As transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  não podem ser vistas devido à baixa intensidade de absorção uma vez que estas bandas são proibidas pela regra de Laporte, enquanto que a banda intensa do grupo  $[\text{WO}_6]$  é uma transição eletronicamente permitida (TCML). A FIGURA 1.4.7 ilustra os espectros de reflectância difusa das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  na região de 300 à 500 nm à temperatura ambiente. Pode-se observar desvios nas curvas devido a inserção dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  que contribuem para a criação de níveis intermediários de energia por causa dos orbitais 4f. Estes novos níveis de energia são formados por impurezas acceptoras perto da BV e impurezas doadoras perto da BC. Há, portanto um deslocamento das curvas, indicando variações do *band gap* do material. Estes resultados indicam que estas amostras podem ser úteis para excitação em LEDs UV.<sup>109, 110</sup>

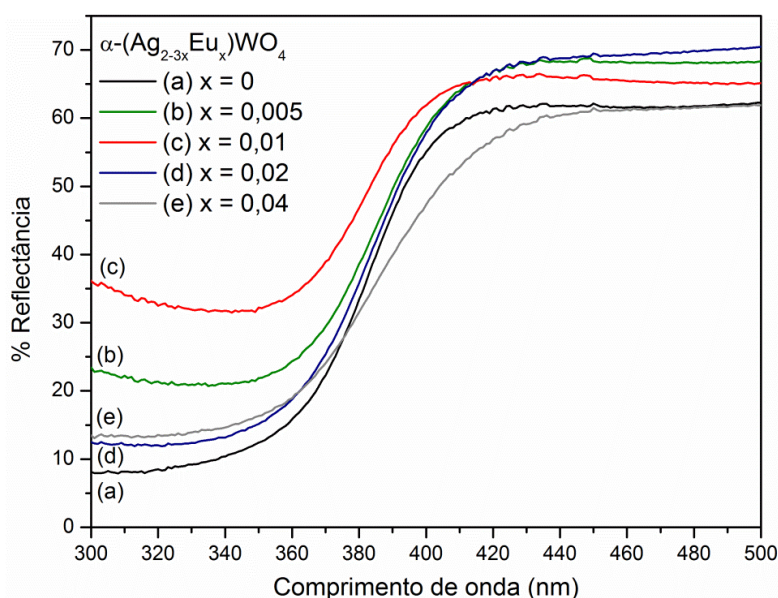


FIGURA 1.4.7 - Espectro UV-vis das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

O calculo do *band gap* traz informações sobre a estrutura eletrônica das amostras, e ainda possibilita determinar se ocorre a existência ou não de níveis intermediários de energia na região do *gap*. A estrutura eletrônica das amostras foi verificada através do calculo do *band gap* usando o método de Kubelka & Munk–Aussig.<sup>111</sup> Este método consiste na transformação da medida de refletância difusa para estimar o valor do  $E_{\text{gap}}$  com boa precisão dentro dos limites de suposição quando modelados em três dimensões.<sup>112</sup> Isto é particularmente útil em casos limitados de uma camada de amostra infinitamente espessa. A equação de Kubelka–Munk para qualquer comprimento de onda é descrita como

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (1.4.1)$$

onde  $F(R_{\infty})$  é a função de Kubelka–Munk ou refletância absoluta da amostra. O óxido de Magnésio (MgO) foi utilizado como padrão na medida de refletância.  $R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{MgO}}$  ( $R$  é a refletância quando a amostra é infinitamente espessa),  $k$  é o coeficiente de absorção molar e “ $S$ ” é o coeficiente de espalhamento. Em uma estrutura de banda parabólica, o *band gap* óptico e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela seguinte equação de Tauc<sup>113</sup>:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (1.4.2)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear do material,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é frequência,  $C_1$  é a constante de proporcionalidade,  $E_{\text{gap}}$  é o *band gap* óptico e “ $n$ ” é uma constante associada com os diferentes tipos de transições eletrônicas



para o material ( $n = 1/2$  para transições permitidas diretamente).<sup>43, 114</sup> Finalmente, usando a função de remissão descrita na equação (1.4.1) e com o termo  $K=2\alpha$  e  $C_2$  como constante de proporcionalidade, obteve-se a seguinte Equação modificada de Kubelka–Munk:

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_{gap}) \quad (1.4.3)$$

Portanto, plotando-se um gráfico de  $[F(R_\infty)hv]^2$  por  $hv$  e achando-se o valor de  $F(R_\infty)$ , os valores de  $E_{gap}$  das amostras são obtidos. O *band gap* das amostras estão listados na TABELA 1.4.4. O máximo valor de energia de *band gap* corresponde à estrutura de maior simetria enquanto que para as amostras dopadas percebe-se uma diminuição dos valores, indicando que os orbitais 4f dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  contribuíram para a criação de novos níveis na região entre Bandas.<sup>95</sup> Vale ressaltar que a criação de níveis intermediários na região do *gap* também pode ocorrer devido a outros fatores tais como forma da partícula, tamanho, temperatura, tempo, método de preparação e tipo de amostra (filmes finos ou pós). Estes fatores foram mantidos praticamente constantes, portanto supõe-se que a quantidade de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e os orbitais 4f de diferente energia e simetria foram os fatores mais significativos para a mudança nos valores de  $E_{gap}$ . Este deslocamento para menores energias (deslocamento para a região do vermelho) também indica efeito de confinamento quântico em partículas nanométricas devido aos defeitos estruturais. Além disso, um ponto importante que causa mudança nos valores do *gap* é a substituição dos íons  $\text{Ag}^+$  por  $\text{Eu}^{3+}$  o que gera desestabilização da carga total do sistema.<sup>115-117</sup>



TABELA 1.4.4 - Valor de Energia do *gap* entre a Banda de Condução e a Banda de Valência das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>.

$\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub>	E <sub>gap</sub> (eV)
x = 0	3,39
x = 0,005	3,25
x = 0,01	3,27
x = 0,02	3,33
x = 0,04	3,28

### 1.4.5 - Fotoluminescência usando laser de Criptônio

Na FIGURA 1.4.8 estão ilustrados os espectros de fotoluminescência das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> (x = 0; 0,005; 0,01; 0,02 e 0,04) excitadas por laser de íon Criptônio em 350,7 nm à temperatura ambiente. É possível observar uma banda larga na região de 350-550 nm e com máxima intensidade luminescente centrada em 450 nm. Essa banda esta relacionada à banda de transferencia de carga (BTC) devido aos *clusters* [WO<sub>6</sub>]. Na região do vermelho (550-750 nm) há também uma banda larga com intensidade menor que esta relacionado aos *clusters* [AgO<sub>n</sub>] (n = 2, 4, 6 e 7).<sup>50</sup>

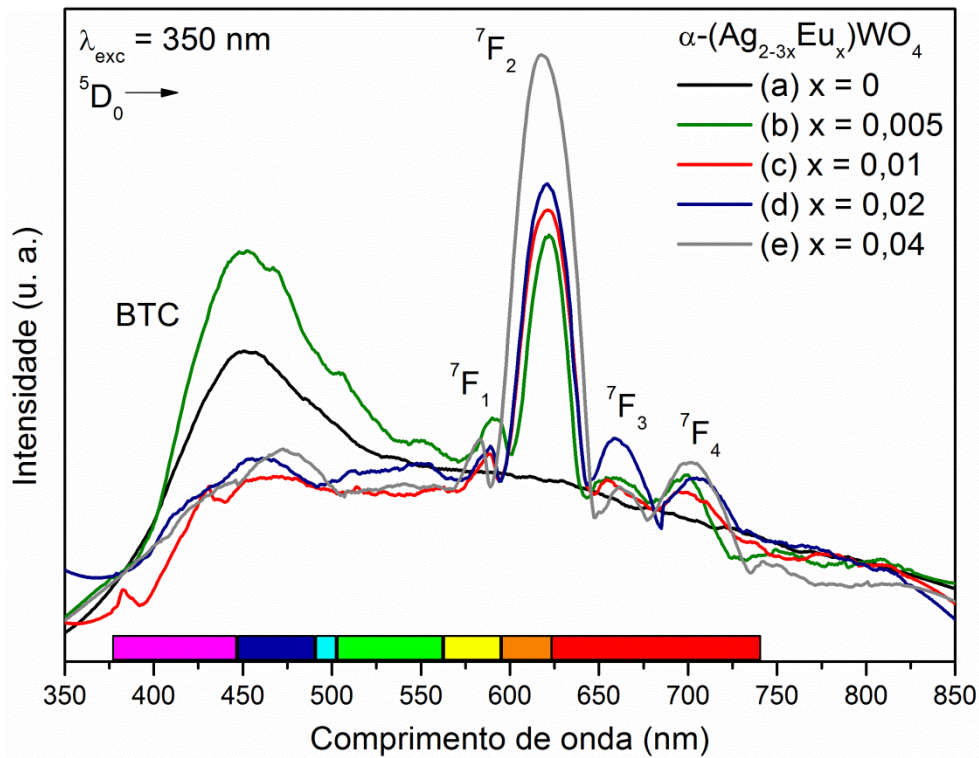
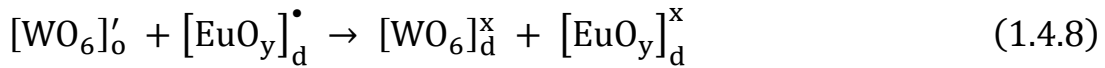
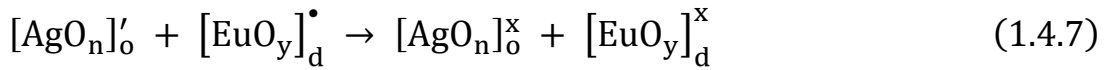
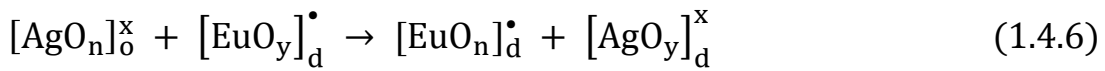
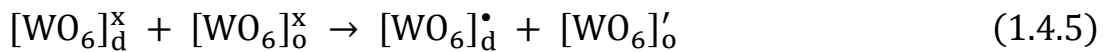
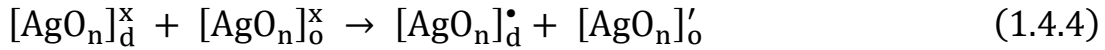


FIGURA 1.4.8 - Espectros de emissão das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  excitadas por laser de ion Criptônio em 350,7 nm. (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

Este comportamento fotoluminescente pode ser explicado através do modelo complexo baseado na notação de Kröger–Vink.<sup>118</sup> Sabe-se que a concentração de diferentes defeitos (ordem-desordem estrutural) intrínsecos (*bulk*/superfície) e extrínsecos (interface) são responsáveis pela modificação de níveis intermediários de energia no *band gap*. Estes defeitos estruturais na rede do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  são responsáveis pela formação de níveis intermediários entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC) e favorecem a emissão fotoluminescente. Nestes estados de energia, depois do processo de absorção do fóton, a recombinação dos pares elétron-buraco ( $e^-h^\bullet$ ) envolve diretamente uma Banda de Transferência de Carga (BTC). Portanto, estes defeitos estruturais promovem a quebra de simetria, causando uma polarização na estrutura pela

transferência de carga eletrônica dos poliedros ordenados (o) para os desordenados (d) (formação dos pares  $e'-h\bullet$ ).<sup>119</sup> Este fenômeno pode ser explicado pelas Equações (1.4.4)-(1.4.8). Nestas Equações, o superscrito x indica poliedros neutros, • poliedros com um buraco – carga positiva ( $h\bullet$ ), e ' poliedro com um elétron – carga negativa ( $e'$ ).



$$n = 2, 4, 6 \text{ e/ou } 7 \quad y = 1$$

A Equação (1.4.4) mostra a formação dos pares  $e'-h\bullet$  na rede do  $\alpha$ - $Ag_2WO_4$  devido a interação dos poliedros ordenados  $[AgO_n]_o^x$  e desordenados  $[AgO_n]_d^x$  (poliedros neutros). A mesma interação ocorre nos poliedros ordenados  $[WO_6]_o^x$  e desordenados  $[WO_6]_d^x$  como mostrado na Equação (1.4.5). A Equação (1.4.6) mostra a influência que os íon  $Eu^{3+}$  tem no processo de interação dos poliedros. A supressão da FL ocorre segundo a Equação (1.4.7), em que os poliedros  $[AgO_n]_o'$  (doador) transferem os elétrons para os poliedros  $[EuO_y]_d^\bullet$  (receptor), resultando em poliedros neutros. A intensidade FL também diminui devido a interação envolvendo os poliedros  $[WO_6]_o'$  e  $[EuO_y]_d^\bullet$ , resultando em uma transferência eletrônica de um poliedro para outro como mostrado na Equação (1.4.8). Como os pares  $e'-h\bullet$  não são formados nas

Equações (1.4.6)-(1.4.8), a intensidade FL diminui, o que confirma os íons  $\text{Eu}^{3+}$  como supressor da FL da matriz de Tungstato de prata.

Para as amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , a emissão na região azul-verde é gradualmente diminuída, e as linhas finas dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  são intensificadas. Este comportamento é devido à transferência de energia efetiva da matriz para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>120, 121</sup> Sabe-se que a intensidade luminescente também é influenciada por outros fatores como a matriz, tamanho de partícula, ambiente que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  se encontram além das condições de síntese.<sup>9</sup> Sabe-se também que dependendo do método empregado, a aglomeração das partículas pode levar a uma redução da intensidade de emissão tanto da matriz quanto dos íons dopante, por causa dos efeitos de espalhamento na luz incidente e emitida.<sup>79</sup> Este comportamento é provavelmente acompanhado por um aumento na concentração dos níveis de energia intermediários na região do *band gap*, como indicado pela diminuição destes valores. A presença das bandas do  $\text{Eu}^{3+}$  bem definidas confirma o Tungstato como uma rede hospedeira eficiente para sensibilizar as emissões do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Isto se deve à pequena absorção cruzada dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  devido às transições f-f serem proibidas por paridade o que indica que o  $\text{Eu}^{3+}$  não pode ser eficientemente excitado neste comprimento de onda do laser. Logo, esta matriz além de possuir coeficiente de absorção alto, atuou como uma boa rede hospedeira para manter os íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e excitá-los. Os espectros mostram quatro picos de emissão principais centradas em 587, 619, 652 e 697 nm, relacionadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 1, 3, 3$  e  $4$ ), respectivamente.

O diagrama de níveis de energia das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  ( $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ) e o mecanismo para o processo de transferência de energia estão representados esquematicamente na FIGURA 1.4.9. Sob excitação em 350,7 nm, a matriz  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  é excitada do estado fundamental para

o estado excitado. Como o estado excitado da matriz tem energia semelhante à do nível  $^5L_6$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , ocorre à Transferência de Energia (TE) da matriz para os íons de  $\text{Eu}^{3+}$ . A matriz excitada pode relaxar radiativamente emitindo fótons na região do comprimento de onda do azul ou não radiativamente transferindo sua energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta energia é suficiente pra excitar estes íons do estado fundamental  $^7F_0$  para o estado excitado  $^5L_6$ . Por fim, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  do nível  $^5L_6$  decaem não radiativamente para o nível  $^5D_0$  e radiativamente para os níveis  $^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3$  e  $4$ ), resultando nas emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$  observadas.

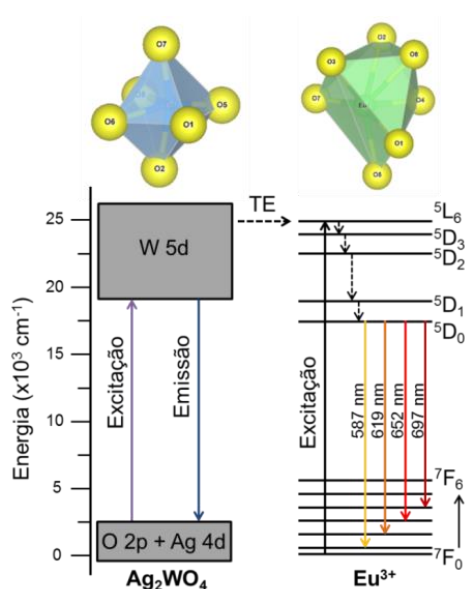


FIGURA 1.4.9 - Diagrama dos níveis de energia e mecanismo de transferência de energia da matriz para o  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação em 350,7 nm das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ .

## 1.4.6 - Fotoluminescência usando lâmpada de Xenônio

### 1.4.6.1 - Espectros de Excitação e Emissão

A FIGURA 1.4.10 mostra os espectros de excitação das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  ( $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ) monitorando a emissão em 616 nm referente a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  à temperatura ambiente. Pode-se observar transições f-f dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  com 8 bandas de absorções principais em 370, 382, 393, 414, 464, 473, 524 e 532 nm, referente as transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{7,8}$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ , respectivamente. A posição das bandas e suas larguras não alteraram com o aumento da concentração de dopante, indicando que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão distribuídos de forma homogênea dentro da rede do Tungstato de prata e com baixa probabilidade de estarem adsorvidos na superfície. Além disso, pode-se notar que todas amostras não só absorvem na região do UV longo (393 nm), mas também na região do visível (464, 524 e 532 nm). Os picos mais intensos localizados em 393 e 464 nm, correspondem as transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente e estão em concordância com as características de emissão dos chips comerciais no UV-próximo e *LED* azul disponíveis. <sup>71</sup>

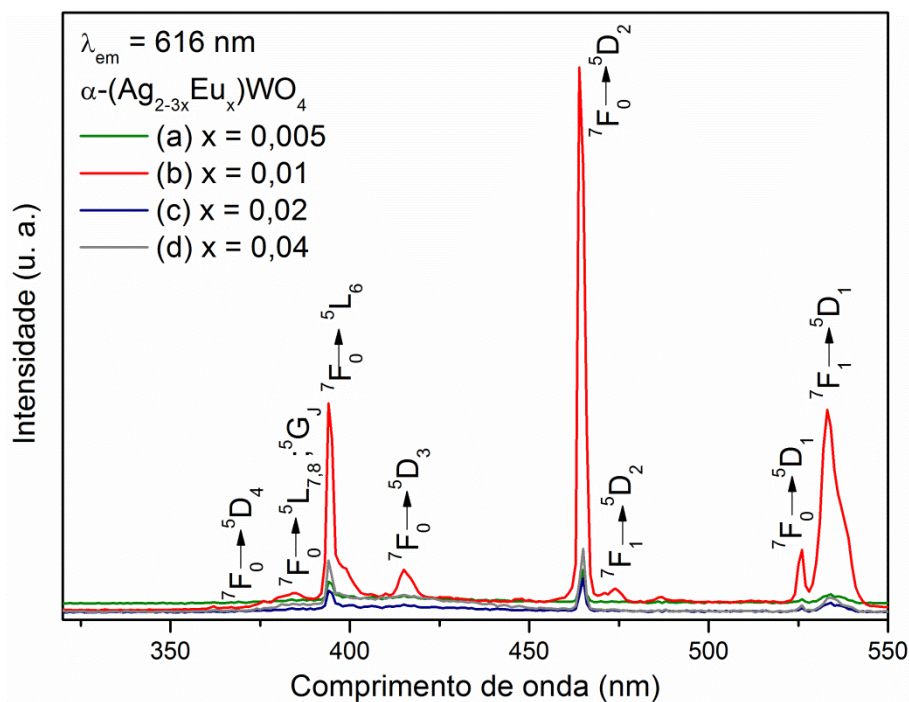


FIGURA 1.4.10 - Espectros de excitação das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  monitorada em 616 nm. (a)  $x = 0,005$ ; (b)  $x = 0,01$ ; (c)  $x = 0,02$  e (d)  $x = 0,04$ .

Os espectros de emissão na região de 550–750 nm com excitação em 393 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  transição de caráter dipolo elétrico) estão mostrados na FIGURA 1.4.11. Os espectros mostram cinco picos de emissão em 580, 593, 616, 651 e 701 nm, correspondentes as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ), respectivamente. Nenhuma mudança aparente na posição e na largura dos picos foi observado porque os níveis de energia dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  são pouco afetados pelo campo cristalino devido ao efeito de proteção dos elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$ .<sup>25</sup> Quando os materiais foram excitados em 393 nm apenas as transições características do  $\text{Eu}^{3+}$  estão presentes; os picos são mais finos e intensos quando comparados com a excitação na matriz do tungstato porque a excitação é direta no nível  ${}^5L_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



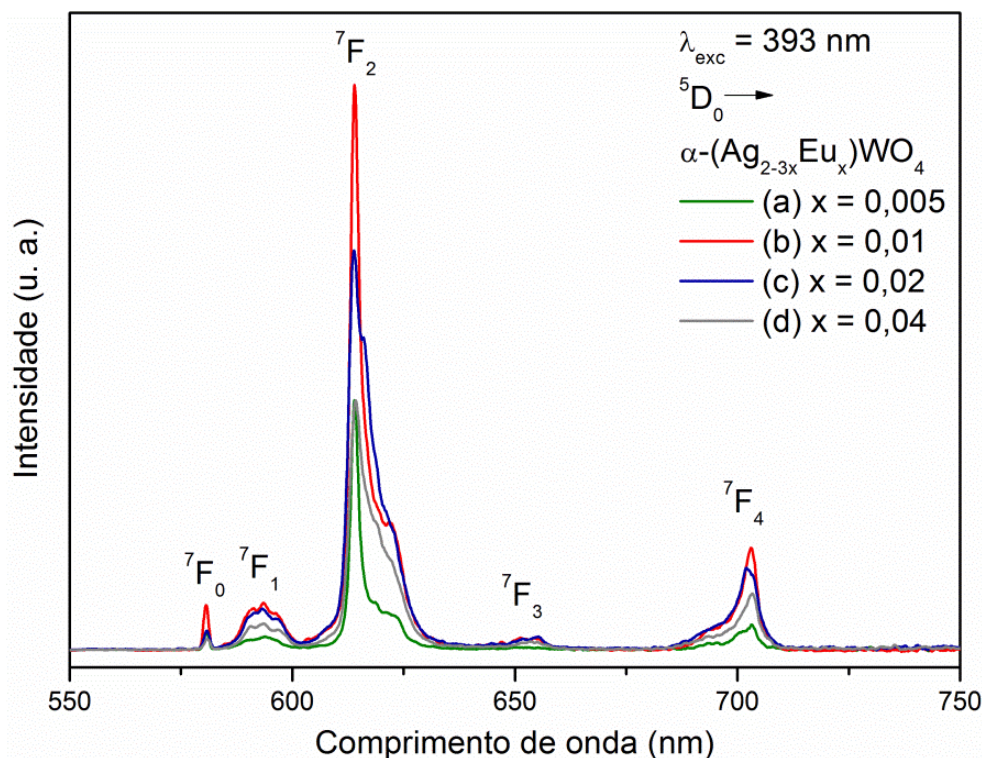


FIGURA 1.4.11 - Espectros de emissão das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  excitadas em 393 nm. (a)  $x = 0,005$ ; (b)  $x = 0,01$ ; (c)  $x = 0,02$  e (d)  $x = 0,04$ .

Os picos de emissão característicos do  $\text{Eu}^{3+}$  referem-se às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  que são de caráter Dipolo Magnético (DM,  $\Delta J = \pm 1$ ), enquanto as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  são de caráter Dipolo Elétrico (DE,  $\Delta J = \pm 2$ ). De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, transições do tipo DM são permitidas e transições DE só são permitidas quando o íon ocupa um sítio sem centro de inversão. Além disso, transições DE são sensíveis à simetria local. Como as transições do tipo DE dominam sobre as do tipo DM, pode-se concluir que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítio de baixa simetria. Além disso, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  tem dois picos que é resultado do desdobramento de energia Stark, que prediz até  $(2J + 1)$  componentes para uma degenerescência  $J$ .<sup>69, 88, 120, 122-124</sup>

Com relação à dopagem, sabe-se que as propriedades ópticas dos cristais dopados com TR estão relacionadas à estrutura local e à ligação no sítio



do íon. A existência de diferentes sítios de campo cristalino pode produzir linhas de emissão alargadas e/ou múltiplas linhas de emissão que podem influenciar a extração de energia do material, bem como a capacidade de sintonização de comprimento de onda quando é usado como um meio de radiação. Como consequência, o conhecimento da estrutura do campo cristalino preciso das TR em um dado material é de suma importância para entender suas potencialidades para aplicações em dispositivos ópticos. As diferenças entre as características espectrais do sítio de excitação seletiva e espectros de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  permitem discernir entre ambientes cristalinos e amorfos para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , bem como tentar correlacionar as propriedades espectroscópicas com a microestrutura desses materiais.<sup>125, 126</sup>

Desta forma, para a matriz de Tungstato de prata, os grupos pontuais para os *clusters*  $[\text{AgO}_n]$  ( $n = 2, 4, 6$  e  $7$ ) são  $C_{2v}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$  e  $D_{5h}$ , respectivamente, e para os *clusters*  $[\text{WO}_6]$  é  $O_h$ . Como o *cluster*  $[\text{AgO}_6]$  possui centro de inversão e os *clusters*  $[\text{AgO}_2]$  e  $[\text{AgO}_4]$  não acomodariam os íons  $\text{Eu}^{3+}$  devido ao raio e o número de coordenação, pode-se assumir que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam os sítios Ag1 e Ag2 dos *clusters*  $[\text{AgO}_7]$ , o que está de acordo com os resultados de Refinamento.<sup>127</sup> Por fim, como estes materiais emitem na região do visível com picos bem definidos, eles podem ser usados em fósforos com alto índice de pureza de cor em vários dispositivos como *pc-WLEDs*, *LEDs* e painéis luminosos.<sup>69, 72</sup>

#### 1.4.6.2 - Relação de área

O parâmetro de intensidade experimental  $R_{0-2}$  é a razão entre as áreas dos picos referentes as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Este parâmetro traz informações do efeito da mistura de J's associado com a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e

ocorre principalmente devido à mistura entre os níveis  ${}^7F_2$  e  ${}^7F_0$  através dos componentes de ordem dois do campo cristalino. Materiais com valores de  $R_{0-2}$  menores sugerem uma magnitude menor do efeito de mistura de J.

Por outro lado, a relação de área das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $R_{2-1}$ ) traz informações referente à simetria local, sendo portanto, fortemente dependente do ambiente de coordenação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Este parâmetro é uma boa sonda para a simetria do sítio do  $\text{Eu}^{3+}$  pois fornece informações sobre a pureza da cor vermelha ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) em comparação com a cor laranja ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ). A transição dipolo elétrico ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) é sensível ao ambiente e é mais intensa (hipersensível), enquanto que a transição de dipolo magnético ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) é pouca afetada pelo ambiente local (virtualmente constante).<sup>69</sup> Os parâmetros  $R_{0-2}$  e  $R_{2-1}$  das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  foram calculadas os valores estão na TABELA 1.4.5.

TABELA 1.4.5 - Parâmetros de intensidade experimental  $R_{0-2}$  e  $R_{1-2}$  das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ .

$\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$	$R_{0-2}$	$R_{2-1}$
x = 0,005	0,016	10,09
x = 0,01	0,013	8,82
x = 0,02	0,009	6,40
x = 0,04	0,008	4,81

Os resultados de  $R_{0-2}$  mostram uma tendência de diminuição com o aumento da concentração do dopante, sugerindo uma intensidade menor do efeito da mistura de J. Os resultados de  $R_{2-1}$  indicam que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  tendem a ocupar sítios de maior simetria com o aumento da concentração dos íons uma vez que os valores diminuíram. Estes valores mostram pouca mudança com o

aumento da quantidade de dopagem, o que indica que estes íons estão preferencialmente em um ambiente menos simétrico do que em um ambiente de alta simetria.<sup>72</sup> Além disso, se o  $\text{Eu}^{3+}$  está em um sítio com centro de inversão, as transições ópticas dentro da configuração  $4f^6$  são estritamente proibidas como transição DE. Como resultado, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  não estão localizados em sítios com centro de inversão na matriz do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ .<sup>69, 77</sup>

### 1.4.6.3 - *Quenching*

O *quenching* luminescente ocorre devido à transferência de energia não radiativa da energia de excitação. De uma forma geral, pequenas concentrações de dopantes reduzem o *quenching* e não alteram a estrutura cristalina de redes hospedeiras complexas como a do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ . Por outro lado, há uma concentração de dopante favorável em que a intensidade luminescente atinge um valor máximo como consequência do aumento do número dos centros luminescentes. No entanto, acima desta concentração a intensidade FL é baixa devido à transferência de energia não radiativa entre os centros luminescentes próximos.<sup>9</sup> O perfil do espectro de emissão mostra que a intensidade luminescente aumenta até 0,01 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  e então diminui, mostrando que a concentração crítica de *quenching* para este sistema é de 0,01 mol (Fig. 1.4.10).

O processo de transferência de energia entre íons  $\text{Eu}^{3+}$  próximos pode ocorrer geralmente por três métodos diferentes: (1) interação de troca; (2) reabsorção da radiação; e (3) interação elétrica multipolar. Geralmente, se a distância crítica de transferência de energia ( $R_c$ ) é menor que  $5 \text{ \AA}$ , haverá uma sobreposição típica das funções de onda do sensibilizador e ativador para que haja troca eletrônica, e portanto, haverá uma interação de troca no processo de

transferência de energia.  $R_c$  pode ser calculado pela equação de Blasse e Brill (1.4.9):

$$R_c \approx 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3} \quad (1.4.9)$$

onde  $X_c$  é a concentração de *quenching* crítica,  $N$  é o número de sítios de cátions na célula unitária e  $V$  é o volume da célula unitária. Baseado na DRX e nos dados de luminescência,  $X_c$ ,  $N$  e  $V$  para o  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> são 0,01; 12 e 771,33 Å<sup>3</sup>, respectivamente. Logo, o  $R_c$  dos íons Eu<sup>3+</sup> nos nanocristais de  $\alpha$ -Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> é 23,07 Å, excluindo portanto a interação de troca entre os íons Eu<sup>3+</sup>. O mecanismo de reabsorção da radiação só ocorre quando há uma grande sobreposição do espectro fluorescente do sensibilizador e do ativador, o que não ocorreu baseado nos espectros de excitação e emissão. Logo, interação eletrônica multipolar deve ser o processo de transferência de energia principal entre os íons Eu<sup>3+</sup> na rede do  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> causando o *quenching* luminescente.<sup>66</sup> O tipo de interação multipolar pode ser obtido pela relação entre a intensidade luminescente e a concentração do ativador através da Equação (1.4.10):

$$\frac{I}{x} = \frac{K}{1 + \beta x^{Q/3}} \quad (1.4.10)$$

onde  $I$  é a intensidade luminescente,  $K$  e  $\beta$  são constantes de interação,  $x$  é a concentração de Európio maior que o valor crítico em que o *quenching* luminescente é observado e  $Q$  é o caráter eletrônico multipolar, que possui valores de 6, 8 e 10 para interações do tipo dipolo–dipolo, dipolo–quadrupolo, e

quadrupolo–quadrupolo, respectivamente. Considerando,  $\beta x^{Q/3} \gg 1$ , a Equação (1.4.10) pode ser expressa como  $\ln(I/x) = A - Q/3\ln(x)$  ( $A = \ln K - \ln \beta$ ). O valor de  $Q$  pode ser obtido a partir da inclinação do gráfico  $\ln(I/x)$  vs.  $\ln(x)$ , como mostrado na FIGURA 1.4.12. A inclinação obtida foi de aproximadamente  $-2.15$ , o que significa que  $Q$  está próximo de 6 implicando que o *quenching* luminescente foi devido a interação do tipo dipolo–dipolo.<sup>128</sup>

129

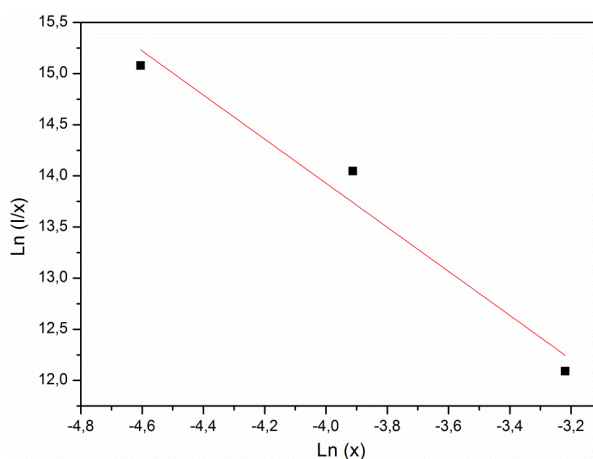
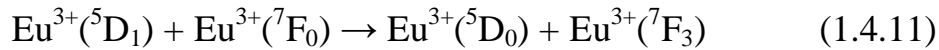


FIGURA 1.4.12 - Gráfico de  $\ln(1/x)$  vs  $\ln(x)$  para obtenção do tipo de interação multipolar das amostras  $\alpha$ -( $\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x$ ) $\text{WO}_4$  ( $x = 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ).

Para as concentrações abaixo de 0,01 mol, a baixa quantidade do dopante é a responsável pela luminescência fraca. Para valores acima de 0,02 mol, há vários íons  $\text{Eu}^{3+}$  excitados próximos um ao outro e pode ocorrer o aumento de decaimentos não radiativos. Na verdade, este maior número de íons  $\text{Eu}^{3+}$  próximos causa perda de energia por relaxação cruzada, quando há transferência de energia de um íon  $\text{Eu}^{3+}$  no estado excitado para um íon  $\text{Eu}^{3+}$  próximo que está no estado fundamental. Um exemplo de relaxação cruzada ocorre segundo a Equação (1.4.11)



Este fenômeno causa o decréscimo no número de íons  $\text{Eu}^{3+}$  opticamente ativos e que contribuiriam para a diminuição da intensidade luminescente. Como todos os espectros foram feitos à temperatura ambiente, não pode afirmar que houve *quenching* por causa de fônons termais.<sup>69</sup>

#### 1.4.6.4 - Tempo de vida

Geralmente, tempo de vida de emissão longos (ms ou maior) é considerado uma evidência espectroscópica da incorporação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios em uma rede nanométrica, contrário ao tempo de vida curto, que ocorre quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão localizados em uma rede mais distorcida.<sup>130</sup>

A FIGURA 1.4.13 mostra as curvas de decaimento FL das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  sob comprimentos de excitação e emissão fixados em 393 e 616 nm, respectivamente. O decaimento FL foi medido à temperatura ambiente e todas as curvas foram bem ajustadas à uma função exponencial de primeira ordem representada na Equação (1.4.12):

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (1.4.12)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade em um tempo  $t$ ,  $I_0$  é a intensidade inicial e  $\tau$  é a constante de decaimento (tempo de vida).

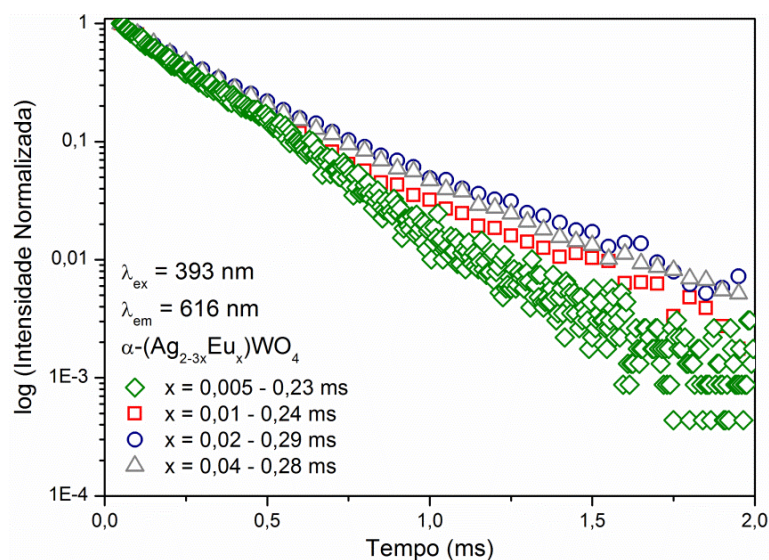


FIGURA 1.4.13 - Curvas de decaimento FL das amostras  $\alpha-(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  sob comprimentos de excitação e emissão fixados em 393 e 616 nm, respectivamente.

Os ajustes tiveram boa confiabilidade com valor de  $R^2 \sim 0,999$  para todas as amostras. Os valores de tempo de decaimento estão listados na FIGURA 1.4.13 e na TABELA 1.4.6. Uma vez que o perfil das curvas estão melhor ajustados a uma equação de primeira ordem, esta é uma indicação que apenas um processo é responsável pelo decaimento luminescente. O pequeno aumento nos valores indica que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  tendem a trocar energia entre eles conforme aumentou a concentração. Estes resultados mostram que o ambiente de coordenação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é único na matriz de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ , o que está de acordo com os dados de DRX.<sup>79</sup>

### 1.4.6.5 - Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

Os dados espectrais foram avaliados usando as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para determinar os parâmetros de intensidade experimentais  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , respectivamente. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é usada como referência por causa de seu caráter predominantemente dipolo magnético e, portanto, quase invariável em qualquer matriz hospedeira. O parâmetro  $\Omega_6$  não foi calculado porque a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  localizada na região do infravermelho não foi observada para estes materiais.

O coeficiente de Einstein  $A_{0-\lambda}$  da emissão espontânea é dado pela Equação (1.4.13):

$$A_{0-\lambda} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_J \rangle^2 \quad (1.4.13)$$

onde a correção do campo local de Lorentz é dada pela Equação (1.4.14):

$$\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (1.4.14)$$

sendo

$$\omega = 2\pi\sigma_{0J} \quad (1.4.15)$$

Os elementos de matriz reduzidos são

$$\langle {}^5D_0 | U^{(2)} | {}^7F_2 \rangle^2 = 0,0032 \quad \text{e} \quad \langle {}^5D_0 | U^{(4)} | {}^7F_4 \rangle^2 = 0,0023$$



para  $J' = 2$  e  $4$ , respectivamente, e “ $n$ ” é o índice de refração do meio (1,5 para esse tipo de matriz). Os valores de  $A_{0-\lambda}$  foram obtidos pela equação (1.4.16):

$$A_{0-\lambda} = A_{0-1} \left( \frac{S_{0-\lambda}}{S_{0-1}} \right) \left( \frac{\sigma_{\lambda}}{\sigma_1} \right) \quad (1.4.16)$$

onde  $S_{0-\lambda}$  é a área relacionada a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{\lambda}$  obtida a partir dos dados espectrais,  $\sigma_{\lambda}$  é o baricentro da transição  $0-\lambda$  e  $A_{0-\lambda}$  é o coeficiente de Einstein para a transição dipolo magnético  $0-1$ . Como a transição dipolo magnético  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é quase insensível ao ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a taxa  $A_{0-1}$  pode ser usada como padrão interno para determinar o coeficiente  $A_{0-J}$  para compostos com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Logo, o coeficiente  $A_{0-1}$  foi calculado pela Equação (1.14.17)

$$A_{0-1} = 0,31 \times 10^{-11} n^3 \sigma_{0-1}^3 \quad (1.4.17)$$

O valor  $A_{01}$  é estimado em  $50 \text{ s}^{-1}$ .

TABELA 1.4.6 - Parâmetros de intensidade experimentais ( $\Omega_{\lambda}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), taxa radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ) das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ .

$\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$	$\tau$ (ms) $\pm 0,01$	$A_{\text{RAD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{\text{NRAD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$\Omega_{\lambda}$ ( $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )	
					$\lambda = 2$	$\lambda = 4$
$x = 0,005$	0,23	543,02	3804,81	12,49	0,186	2,17
$x = 0,01$	0,24	579,40	3587,27	13,90	1,27	17,3
$x = 0,02$	0,29	344,49	3103,78	9,99	0,218	1,31
$x = 0,04$	0,28	295,68	3275,75	8,28	0,661	1,82

O parâmetro  $\Omega_2$  está relacionado com o grau de covalência e polarizabilidade do ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo que quanto maior o valor deste, mais covalente e polarizável o meio (grupos duros de acordo com a classificação de Pearson).

O valor mais elevado é evidenciado para a amostra  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$ , o que indica um caráter mais hipersensível da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e um caráter covalente considerável da interação atômica metal-doador. Logo, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  nas outras amostras estão em um ambiente menos polarizável que na amostra com 0,01 mol, indicando uma menor contribuição da componente dipolo elétrico forçado para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

O parâmetro  $\Omega_4$  está relacionado com a rigidez e viscosidade do ambiente químico ocupado pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (efeito da matriz). Enquanto o parâmetro  $\Omega_2$  depende dos componentes de menor ordem do campo cristalino e interações de acoplamento dinâmico, o parâmetro  $\Omega_4$  depende dos componentes correspondentes mais elevados. O composto  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$  apresenta o maior valor para o parâmetro  $\Omega_4$  indicando o elevado comportamento hipersensível da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , possivelmente como uma consequência da polarizabilidade do oxigênio doador. Os maiores valores de  $\Omega_4$  comparado aos valores de  $\Omega_2$  é comum em sólidos cristalinos e não seguem a tendência  $\Omega_2 > \Omega_4$  geralmente encontrada em compostos de coordenação. Este comportamento confirma a covalência existente entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e os ligantes bem como a assimetria em torno do íon metálico.<sup>79, 107</sup>

### 1.4.6.6 - Eficiência Quântica

A eficiência quântica do nível  ${}^5D_0$ , também conhecida como rendimento quântico intrínseco, é definida como a relação entre a taxa de deativação radiativa e a taxa de deativação total. Baseado no espectro de emissão e no tempo de vida do nível emissor  ${}^5D_0$ , a eficiência quântica ( $\eta$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  pode ser determinado segundo a Equação (1.4.18):

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (1.4.18)$$

O tempo de vida ( $\tau$ ), a taxa não-radiativa ( $A_{nrad}$ ) e radiativa ( $A_{rad}$ ) estão relacionadas pela Equação (1.4.19):

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (1.4.19)$$

onde  $A_{rad}$  é determinada pela soma das taxas radiativas  $A_{0J}$  de cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-6$ ) segundo a Equação (1.4.20):

$$A_{rad} = \sum_J A_{0J} \quad (J = 0 - 6) \quad (1.4.20)$$

Os valores de eficiência quântica das amostras  $\alpha\text{-Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  ( $x = 0,005, 0,01, 0,02$  e  $0,04$  mol%) estão listados na TABELA 1.4.6. Os dados de  $\eta$  mostram valores maiores para as amostras com  $0,005$  e  $0,01$  mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ,

indicando uma emissão vermelha altamente eficiente com pouco *quenching* de concentração e com baixa concentração do dopante. Este comportamento está relacionado com os *clusters* [EuO<sub>n</sub>] interligados com dimensão espacial [Eu-O-W-O-Eu] que impedem transferência de energia entre os íons Eu<sup>3+</sup>. Por outro lado, a baixa eficiência pode ser explicada em termos dos estados de TCLM [O<sup>2-</sup> → Eu<sup>3+</sup>] que populam, pelo menos parcialmente, os estados fundamentais <sup>7</sup>F<sub>J</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>, fazendo com que a luminescência seja fortemente suprimida. Estes resultados estão de acordo com os valores de Taxa de decaimento não-radiativo apresentado na TABELA 1.4.6 (p. 56).

#### 1.4.6.7 - Relação de *Branching* ( $\beta$ )

A teoria de Judd–Ofelt pode também ajudar no cálculo da contribuição relativa de cada transição no espectro de emissão, medida conhecida como Relação de *branching* ( $\beta$ ). A relação de *branching* fluorescente experimental ( $\beta_{0J}$ ) de cada transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>, pode ser quantificada como a relação de cada transição radiativa ( $A_{0J}$ ) sob o total das transições radiativas ( $A$ ) no espectro de emissão experimental, segundo a Equação 1.4.21:

$$\beta_{0J} = \frac{A_{0J}}{A} \quad (1.4.21)$$

Estes dados experimentais foram determinados a partir dos espectros de emissão corrigidos. Os espectros foram feitos usando largura de fenda de 0,5 nm para não alterar a forma dos picos além de não mudar as áreas relativas das transições. Os picos individuais das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> estão bem

separados devido à alta resolução dos espectros e a excitação foi referente às transições  $^5L_6 \rightarrow ^7F_0$  (393 nm).<sup>131</sup>

TABELA 1.4.7 - Relação de *branching* das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J=0-4) do  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ .

$\beta \pm 0,01$ (%) - $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$				
Transição	x = 0,005	x = 0,01	x = 0,02	x = 0,04
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	1,26	0,99	0,65	0,57
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	7,83	8,71	10,38	13,70
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	79,05	76,86	66,45	65,91
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	0,92	1,40	5,68	2,36
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	10,93	12,03	16,82	17,11

Estes dados mostram que a transição dipolo elétrico  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é a responsável pela maior contribuição do espectro, sendo maior que 65% em todas as amostras.

#### 1.4.6.8 - Coordenadas de cromaticidade CIE

A cromaticidade das cores é considerada um parâmetro crítico para avaliar o desempenho de luminóforos, pois possibilita estudar a eficiência da luminescência e o seu brilho. As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticos. A *Commission internationale de l'éclairage* (CIE) adotou um colorímetro padrão representando os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama são derivados dos estímulos espectrais  $x(\lambda)$ ,

$y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ , gerados no olho humano devido à incidência de luz, sendo as curvas  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$  correspondentes às respostas fotônica das cores vermelha, verde e azul do olho humano, respectivamente. As curvas das cores padrões CIE estão representadas na FIGURA 1.4.14 abaixo.

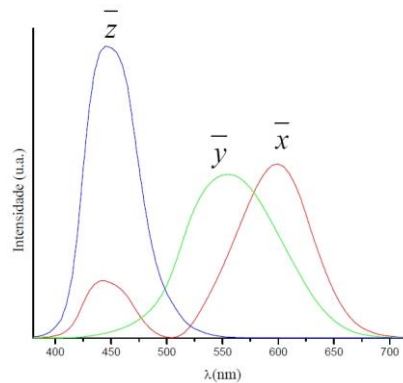


FIGURA 1.4.14 - Curvas das cores padrões CIE para  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ .

As coordenadas das cores  $x$ ,  $y$  e  $z$  pelos padrões CIE são definidas pelas relações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.4.22)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.4.23)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1.4.24)$$

onde  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (1.4.25)$$

$$Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (1.4.26)$$

$$Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (1.4.27)$$

onde  $\phi(\lambda)$  corresponde à curva de emissão.

Como  $z$  pode ser obtido facilmente a partir de  $x$  e  $y$  ( $z = x + y - 1$ ), normalmente identificam-se apenas os valores de  $x$  e  $y$ , assim o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional em um plano  $xy$  (diagrama de cromaticidade padrão CIE), onde todas as cores do espectro visível podem ser projetadas através da determinação de  $x$  e  $y$ .<sup>132, 133</sup> As coordenadas de cor luminescente das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> ( $x = 0; 0,050; 0,01; 0,02$  e  $0,04$ ) sintetizadas pelo método de CP à 90 °C por 30 minutos e excitado em 350,7 nm estão plotados no Diagrama de cromaticidade CIE na FIGURA 1.4.15, e seus respectivos valores estão na TABELA 1.4.8.

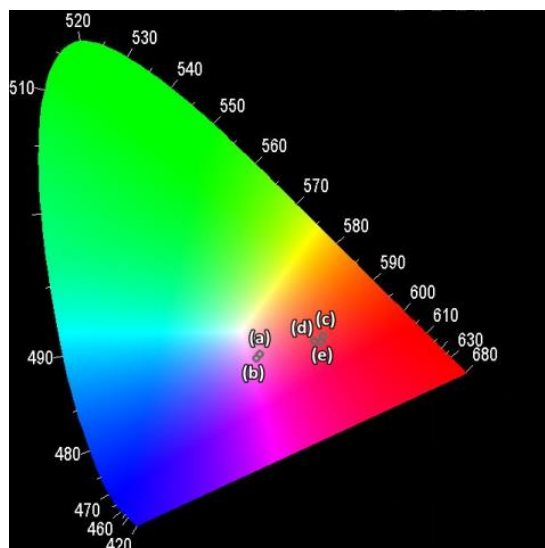


FIGURA 1.4.15 - Diagrama de coordenadas cromáticas CIE das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$  excitadas em 350,7 nm. (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

Quando o  $\text{Eu}^{3+}$  está ausente, uma banda intensa na região do azul e uma menos intensa na região do vermelho são observadas. A banda em 450 nm está relacionada aos *clusters*  $[\text{WO}_6]$  enquanto as banda na região do vermelho são devidas aos *clusters*  $[\text{AgO}_n]$  ( $n = 2, 4, 6$  e  $7$ ), resultando em uma cor rosa. (FIGURA 1.4.15 (a)). A adição de apenas 0,005 mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$  não foi suficiente para mudança na coloração uma vez que as bandas referentes as transições do  $\text{Eu}^{3+}$  são baixas e estreitas (FIGURA 1.4.15 (b)). Quando a quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$  atinge 0,01 mol, a cor laranja é obtida porque a banda de emissão no azul começa a ficar menos intensa e as bandas de emissão no vermelho devido às transições do  $\text{Eu}^{3+}$  mais intensas (FIGURA 1.4.15 (c)). Na quantidade de íons  $\text{Eu}^{3+}$  de 0,02 mol a cor laranja mais escura é obtida porque a emissão no azul é quase imperceptível (FIGURA 1.4.15 (d)). Para 0,04 mol, a cor laranja ainda permanece porque a emissão intensa do  $\text{Eu}^{3+}$  no vermelho domina sobre a emissão azul característica dos *clusters*  $[\text{WO}_6]$



(FIGURA 1.4.15 (e)). Estes resultados mostram que pequenas quantidades de íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram suficientes para mudar as cores do material devido à combinação das bandas intrínsecas da matriz de Tungstato com as dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Além disso, as coordenadas são relativamente estáveis com relação à concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  apesar da tendência de deslocamento para região vermelho escuro com o aumento da quantidade de dopante.

A FIGURA 1.4.16 mostra o diagrama de coordenadas CIE das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  usando lâmpada de Xenônio como fonte de excitação (393 nm) e os valores destas coordenadas estão relatados na TABELA 1.4.8. Os resultados mostram que todas as amostras tem emissão predominantemente na região do vermelho. Isto ocorre porque quando se usa a lampada para excitar as amostras ocorre a excitação direta dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , logo apenas as transições f-f correspondentes deste íon contribuem para a cor do material. A posição das coordenadas na extremidade do limite do diagrama indica alta pureza da cor.

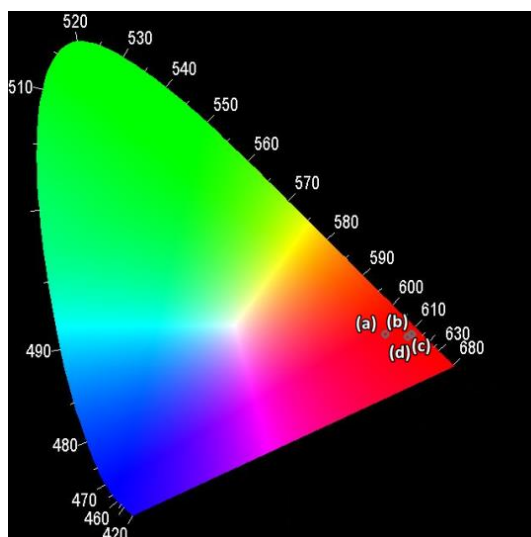


FIGURA 1.4.16 - Diagrama de coordenadas cromáticas CIE das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$  excitadas em 393 nm. (a)  $x = 0,005$ ; (b)  $x = 0,01$ ; (c)  $x = 0,02$  e (d)  $x = 0,04$ .

Os valores presentes na TABELA 1.4.8 estão próximos aos publicados para as Coordenadas de Cromaticidade Internacional Padrão do fósforo comercial  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  ( $x = 0,64$ ;  $y = 0,34$ ) e ao padrão NTSC (National Television Standard Committee) ( $x = 0,67$ ;  $y = 0,33$ ) para cor vermelha, e essas coordenadas estão de acordo com a região vermelha correspondente ao pico mais intenso referente a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  dos íons  $Eu^{3+}$ .<sup>134</sup> Sabe-se também que a geração da cor de emissão pode ser ajustadas através dos tipos e níveis do íon dopante, introdução de íons de não Terra Rara, novas matrizes, condições experimentais, tamanho de partícula, cristalinidade e fase. Estes resultados confirmam que estes materiais são apropriados para aplicações em luminóforos coloridos.<sup>9</sup>

TABELA 1.4.8 - Coordenadas cromáticas CIE das amostras  $\alpha-(Ag_{2-3x}Eu_x)WO_4$ .

<b>Coordenadas cromáticas</b>				
$\alpha-(Ag_{2-3x}Eu_x)WO_4$	$\lambda_{exc} = 350,7 \text{ nm}$		$\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$	
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>x</b>	<b>y</b>
$x = 0$	0,380	0,297	-	-
$x = 0,005$	0,375	0,289	0,613	0,319
$x = 0,01$	0,488	0,327	0,658	0,320
$x = 0,02$	0,473	0,318	0,660	0,319
$x = 0,04$	0,486	0,317	0,653	0,316

### 1.4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Materiais que têm dimensões de escala que são equivalentes em todas as direções exceto uma (comprimento > largura) são chamados estruturas

1D, que incluem materiais com forma de bastões, fibras, tubos e fios. Estas morfologias apresentam algumas vantagens com relação às outras, pois elas permitem alinhamento preferencial, empacotamento denso e características de emissão direcional para aplicação luminescente. A forma, tamanho e distribuição das partículas são também parâmetros importantes para fluxo luminoso e aplicação em fósforos. Seria ideal sintetizar fósforos de tamanho sub-micro e uniforme para não reduzir a eficácia da luminescência.<sup>135</sup>

Dependendo das condições de síntese, os microcristais de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  podem mudar de morfologia e tamanho devido a alterações nos precursores, temperatura, pH, pressão, agitação, adição de surfactantes, etc. Como visto por Cavalcante et al.<sup>28</sup>, nanobastões alongados de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  com formato hexagonal foram obtidos com comprimento médio 0,45-1,35  $\mu\text{m}$  e largura 0,1-0,225  $\mu\text{m}$  pelo método de CP a 25 °C. Por outro lado, Macedo et al.<sup>56</sup> obteve este mesmo material com morfologia cúbica alongada com comprimento médio 0,1-0,5  $\mu\text{m}$  e largura 0,1-0,3  $\mu\text{m}$ . As FIGURAS 1.4.17 (a)-(e) mostram as micrografias obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras usando aumento de 10 kx. Nas imagens observa-se que todos os materiais apresentam morfologia de nanobastões de faces hexagonais com limites claros entre as partículas indicando que não há adesão entre elas. Além disso, não há agregação entre as partículas ou formação de estruturas maiores, e todas possuem superfície lisa sem presença de poros com comprimento aproximado de 1  $\mu\text{m}$  e largura de 100 nm.

Algumas mudanças no formato da face podem ser observadas, sendo que a amostra pura predomina uma forma hexagonal enquanto as dopadas ficam arredondadas como mostram os *insets* da FIGURAS 1.4.17. Estas modificações podem ser explicadas devido à uma contração na célula unitária por causa na diferença dos raios dos íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . A diferença nas cargas

entre os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$  faz que os *clusters* apresentem diferentes distribuição de carga e o efeito de atração-repulsão interferem mais para essas amostras. Mudanças nas propriedades covalentes causada pelas diferentes proporções de íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$  em cada amostra além de diferentes orbitais com diferentes energias contribuem para que ocorra mudança na energia superficial dos materiais alterando a morfologia durante a formação dos mesmos. Além disso, não há evidências da influência da cristalinidade no tamanho dos nanobastões.

136

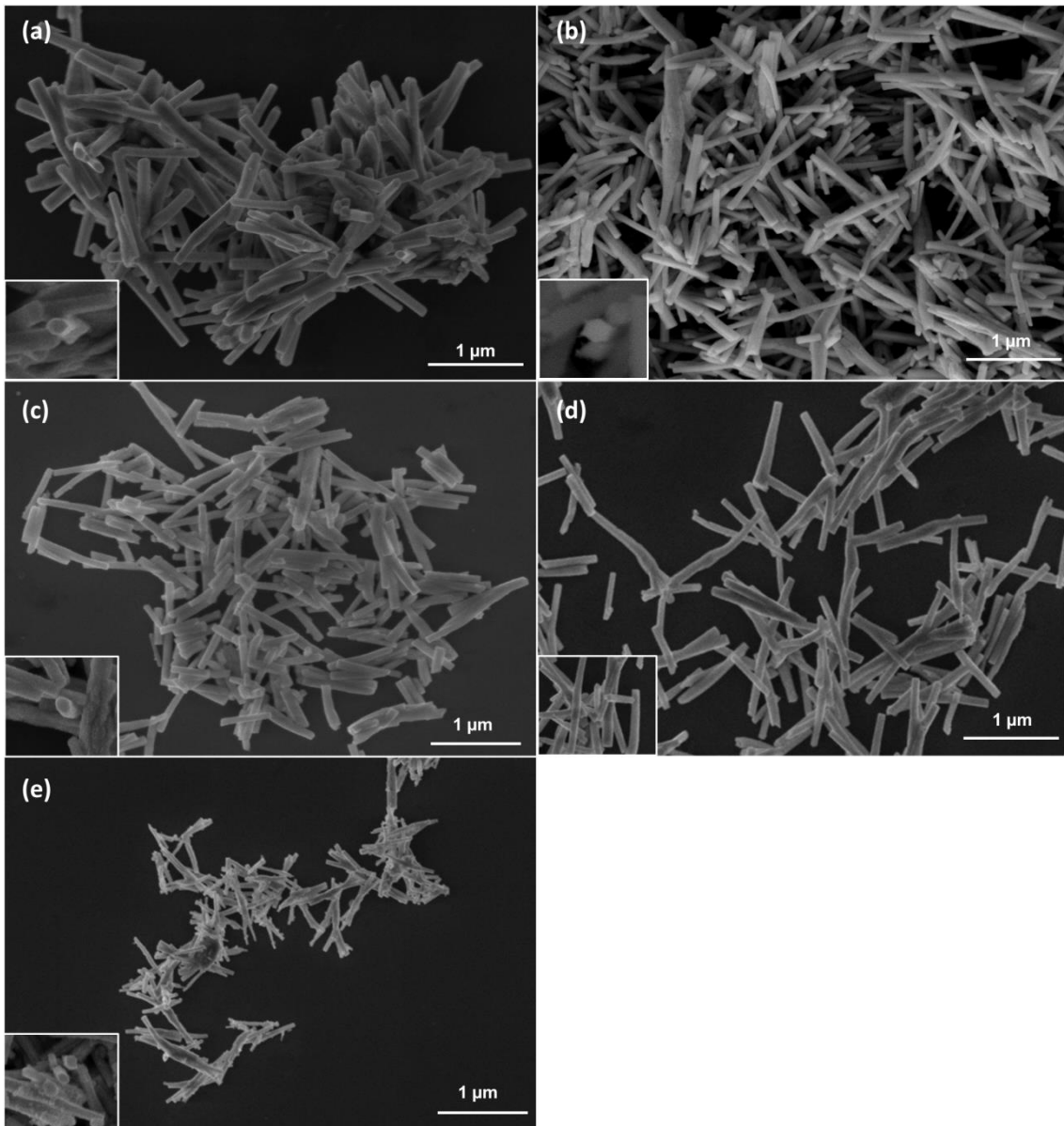


FIGURA 1.4.17 - Micrografias MEV das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

### 1.4.7.1 - Mecanismo de crescimento

Foi verificado que os nanocristais  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> crescem pelo mecanismo de Ostwald-ripening através da agregação de vários nanocristais menores. A FIGURA 1.4.18 mostra o mecanismo de síntese, formação e crescimento dos nanobastões hexagonais  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>. Primeiramente, quantidades estequiométricas dos reagentes [AgNO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O] foram dissolvidos em água e no caso do [Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] em solução diluída de ácido nítrico sob agitação à 90 °C por 5 minutos. Este procedimento possibilitou a dissociação dos sais e do óxido e posterior solubilização pelas moléculas de H<sub>2</sub>O (FIGURA 1.4.18(a)). Após a mistura das soluções contendo os íons [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] e [Ag<sup>+</sup>/Eu<sup>3+</sup>], ocorre atração eletrostática que resulta na formação dos primeiros precipitados de  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ou sementes de nucleação (FIGURA 1.4.18 (b)). Estas estruturas são provavelmente compostas de nanoesferas que se juntam no formato de nanobastões hexagonais. Neste estágio, a concentração dos reagentes fornece um meio para induzir a formação do material na morfologia observada bem como inibe a agregação das pequenas esferas em esferas maiores (FIGURA 1.4.18 (c)).<sup>137</sup> Este processo é governado por diversos fatores que incluem pH, solvente, surfactantes, espécies iônicas, concentração, temperatura, tempo e método de síntese envolvidos. No presente caso, as condições utilizadas pelo método de CP foram suficientes e determinantes para formar os nanobastões hexagonais de  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e induzir o crescimento anisotrópico preferencial sem a presença de adsorventes, agente estabilizante ou surfactantes. O próximo passo, que é mais sensível à temperatura e o tempo, ocorre o crescimento dos cristais pela agregação dos nanobastões individuais (FIGURA 1.4.18 (d)).<sup>86, 121</sup> Este processo é chamado *Ostwald ripening*, quando o sistema atinge equilíbrio entre solubilidade e precipitação. Este mecanismo ocorre quando pequenas

partículas em suspensão redissolve e deposita em partículas menores. Este pode ocorrer de duas formas, nucleação muito lenta ou rápida, formando partículas polidispersas ou monodispersas, respectivamente.<sup>138, 139</sup> A FIGURA 1.4.18 (e) mostra a imagem de MEV contendo vários nanobastões de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  formados por esse mecanismo.

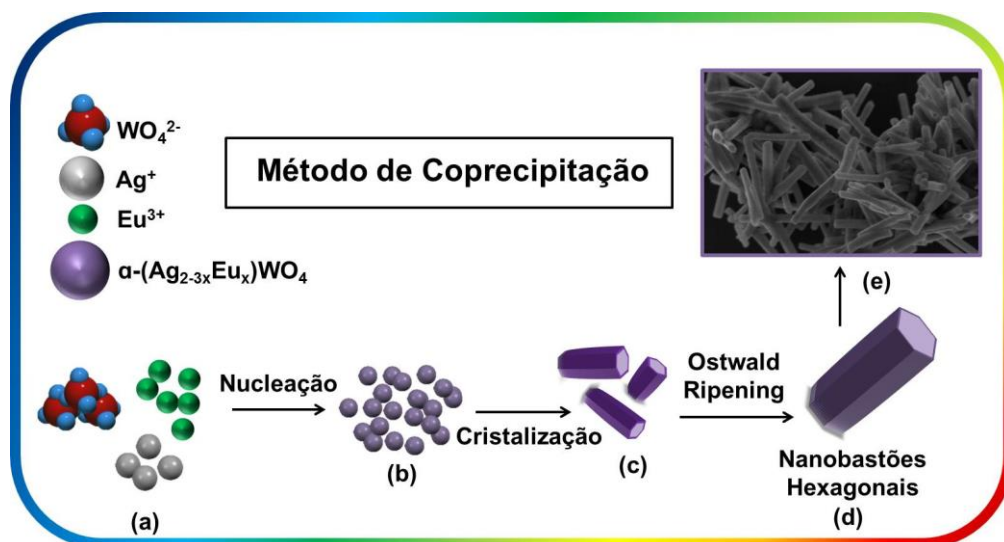


FIGURA 1.4.18 - Representação esquemática da síntese, formação e crescimento dos nanobastões hexagonais  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a) mistura dos precursores à 90 °C por 30 min; (b) formação dos núcleos de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ; (c) auto-montagem dos núcleos e formação dos nanobastões; (d) agregação e crescimento dos nanobastões; (e) imagem experimental de MEV.

A FIGURA 1.4.19 mostra morfologia do cristal de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  sobreposto ao modelo estrutural bola-e-bastão utilizando o software VESTA<sup>102</sup>. Nesta figura estão representados os planos (010), (101) e (001) e, de acordo com a literatura, nanocristais de  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  possuem crescimento preferencial na direção [001].<sup>140</sup>

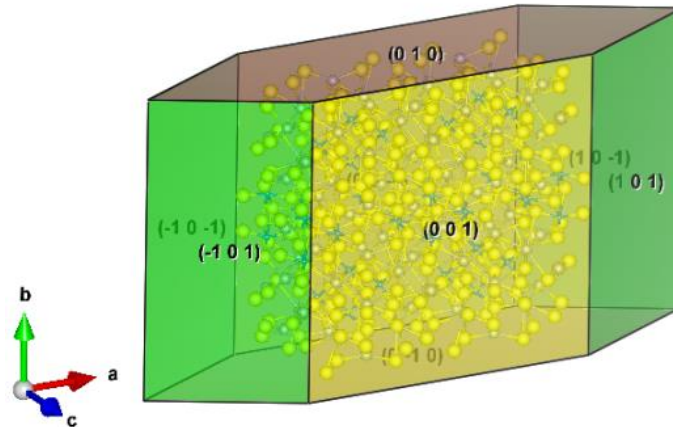


FIGURA 1.4.19 - Morfologia do cristal de  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  sobreposto ao modelo estrutural bola-e-bastão.

### 1.4.7.2 - Mapeamento

O Mapeamento por feixe de raios X foi realizado em algumas regiões das amostras por tempo fixo de análise de 5 minutos. A FIGURA 1.4.20 mostra imagens das regiões selecionadas para o mapeamento das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ , sendo (a)-(d)  $x = 0$ ; (e)-(i)  $x = 0,005$ ; (j)-(n)  $x = 0,01$ ; (o)-(s)  $x = 0,02$  e (t)-(x)  $x = 0,04$ . As imagens na FIGURA 1.4.20 (a), (e), (j), (o) e (t) mostram as micrografias MEV das áreas selecionadas para a análise do Mapeamento. Esta análise permitiu identificar todas as camadas eletrônicas dos elementos Ag (L), W (L), O (K) e Eu (K), o que confirma a composição estequiométrica de cada amostra. O mapeamento do W e O são praticamente idênticos devido à concentração ser a mesma nas sínteses. O mapeamento da Ag e do Eu mostra uma diminuição dos pontos para a Ag e aumento dos pontos para o Eu devido ao aumento da dopagem das amostras nos sítios da Ag.



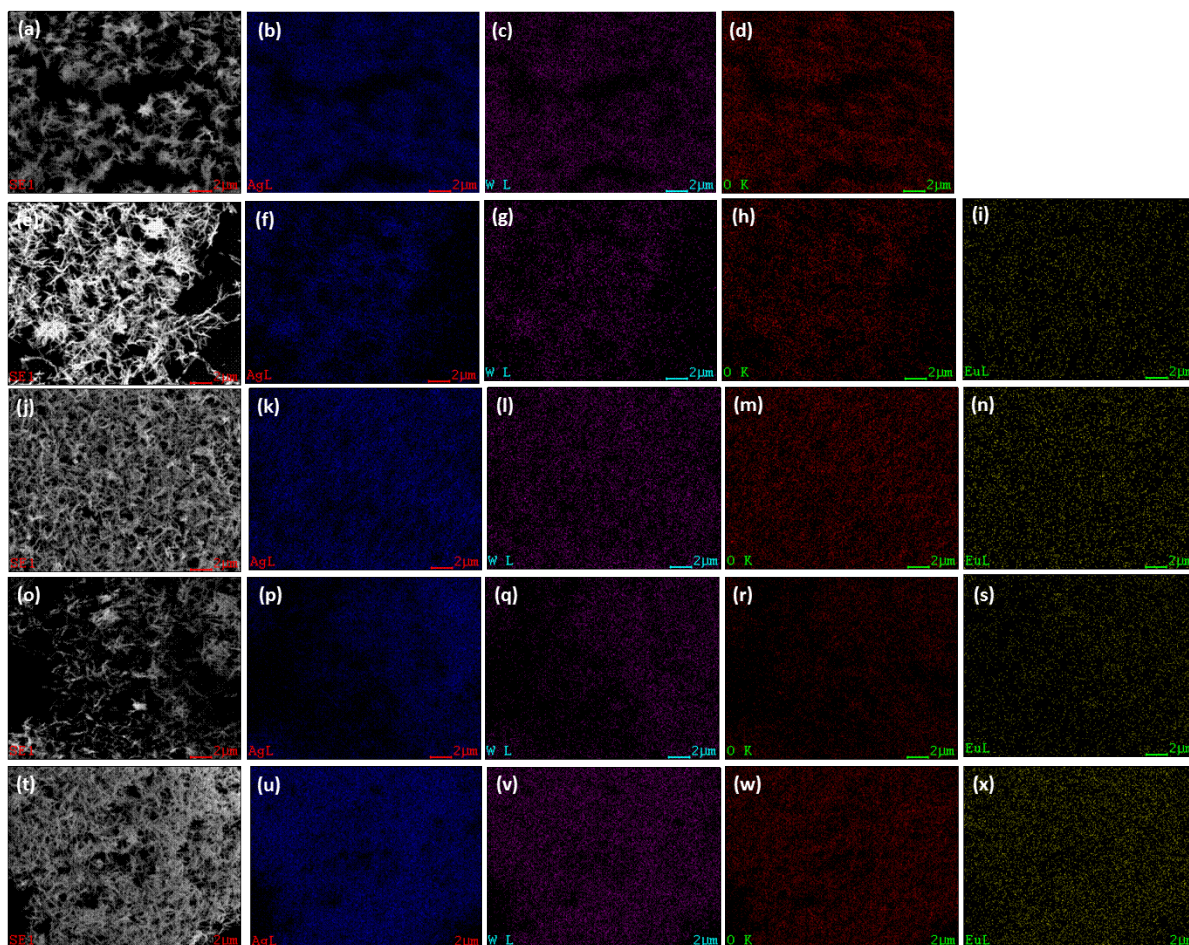


FIGURA 1.4.20 - Mapeamento 2D por MEV das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>. (a)-(d) x = 0; (e)-(i) x = 0,005; (j)-(n) x = 0,01; (o)-(s) x = 0,02 e (t)-(x) x = 0,04.

### 1.4.7.3 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A composição química elementar foi feita por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) em algumas regiões da amostra. Os espectros EDS das amostras confirmam a presença de Prata, Tungstênio e Oxigênio para a amostra pura e também a presença do Európio para as amostras dopadas como espécies elementares como mostra a FIGURA 1.4.21. A Energia de raios X dos elementos identificados nos espectros EDS das amostras e as

porcentagem em peso dos elementos identificados estão listados nas TABELAS 1.4.9 e 1.4.10, respectivamente. Impurezas como o Sódio não foi identificado e a presença do Silício é devido o suporte onde foi preparado as amostras, sendo que o Carbono é proveniente do próprio equipamento. Mesmo devido o baixo peso do Oxigênio, este foi possível ser identificado e quantificado. As porcentagens em peso estão coerentes, sendo que há uma tendência pra aumento da quantidade de Eu conforme aumentou-se a dopagem. Algumas alterações nos valores podem ocorrer pois esta técnica é pontual, sendo que na região observada possa ter ocorrido um pequeno desvio da estequiometria. <sup>95</sup>

TABELA 1.4.9 - Energia de raios X dos elementos identificados nos espectros EDS das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>.

Z	Elemento	Energia (eV)				
		K $\alpha_1$	L $\alpha_1$	L $\beta_1$	M $\alpha_1$	M $\beta_1$
6	(C) Carbono	0,277	-	-	-	-
8	(O) Oxigênio	0,525	-	-	-	-
47	(Ag) Prata	-	2,983	3,150	-	-
63	(Eu) Európio	-	5,849	6,458	-	-
74	(W) Tungstênio	-	8,398	9,672	1,775	1,838

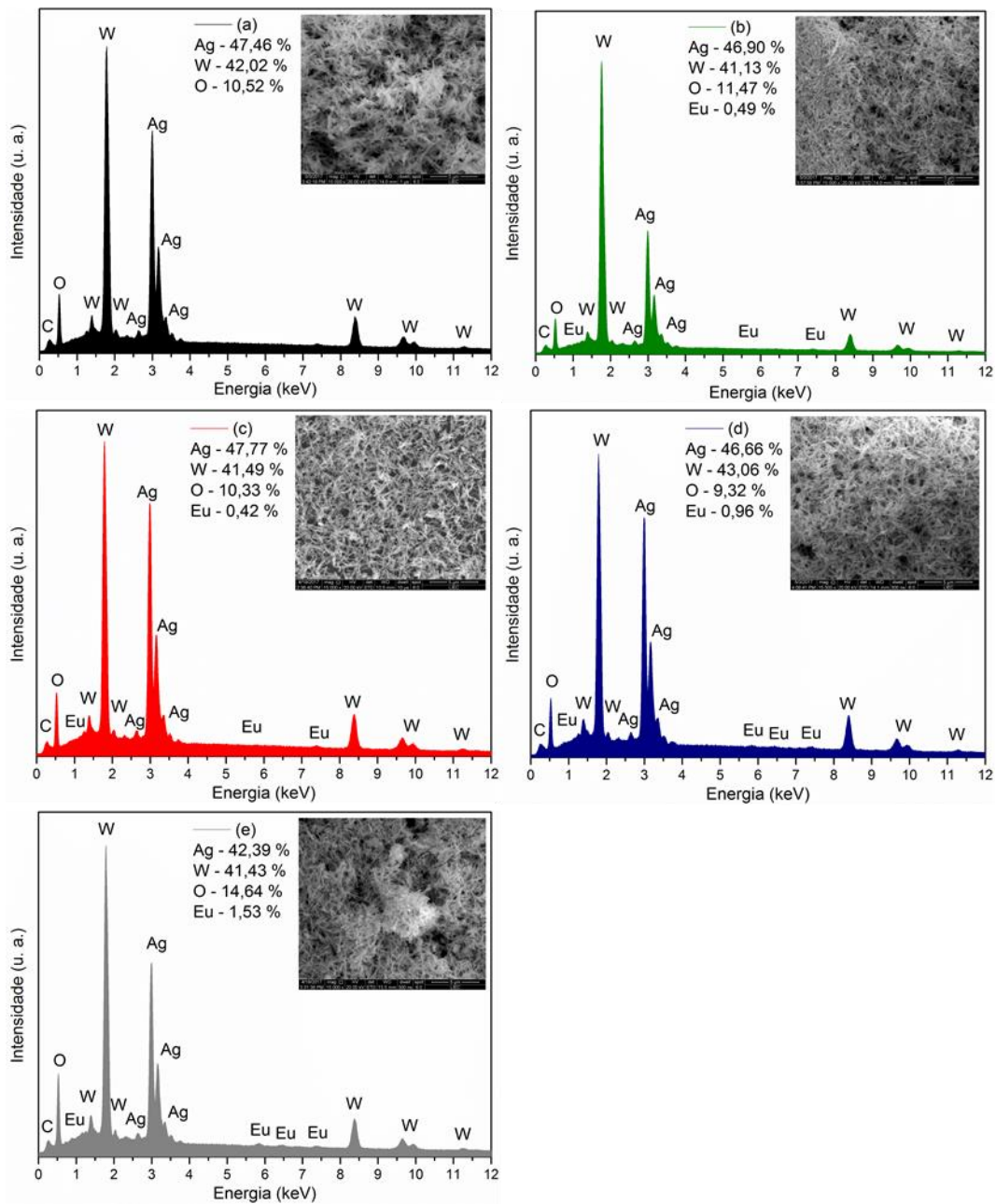


FIGURA 1.4.21 - Espectro EDS das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

TABELA 1.4.10 - Composição química em % das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> por EDS.

$\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub>	Composição em peso (%)			
	Ag	W	O	Eu
x = 0	47,46	47,02	10,52	-
x = 0,005	46,90	41,13	11,47	0,49
x = 0,01	47,77	41,49	10,33	0,42
x = 0,02	46,66	43,06	9,32	0,96
x = 0,04	42,39	41,43	14,64	1,53

### 1.4.8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para verificar o perfil morfológico da amostra pura e dopada com 1mol% Eu<sup>3+</sup>. A FIGURA 1.4.22 (a) e (b) esta representado a amostra  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e a FIGURA 1.4.22 (c) e (d) esta ilustrado a amostra  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Eu<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>. Pode-se observar que tanto as partículas puras quanto as dopadas com Európio possuem forma de bastão e se apresentam dispersas.

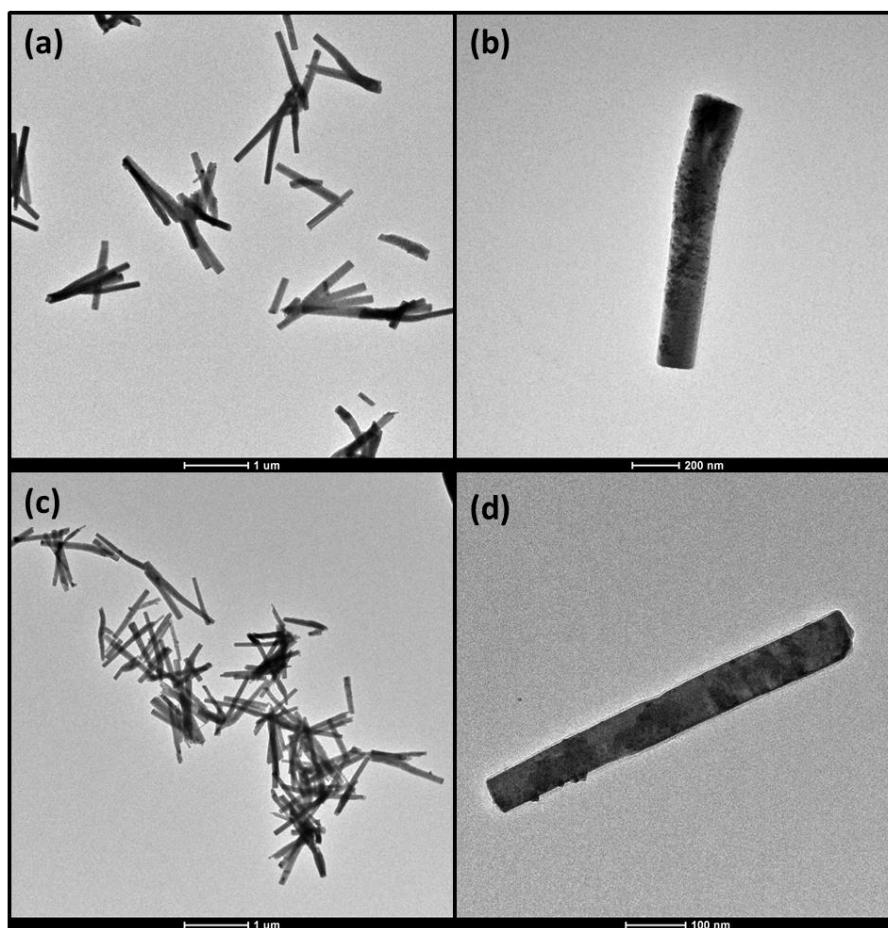


FIGURA 1.4.22 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) e (b) x = 0; (c) e (d) x = 0,01.

Nas FIGURAS 1.4.23(a) e (b) estão representados a distribuição de tamanho para o comprimento e largura da amostra  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e nas FIGURAS 1.4.23(c) e (d) esta ilustrado para a distribuição para a amostra  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Eu<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>, respectivamente. Pode-se observar que há uma redução tanto no comprimento quanto na largura da amostra dopada, como resultado da substituição de alguns *clusters* de [AgO<sub>n</sub>] por *clusters* de [EuO<sub>n</sub>], o que causa uma contração na densidade eletrônica nestes sítios e, conseqüentemente, no volume da célula, como explicado na seção de DRX.



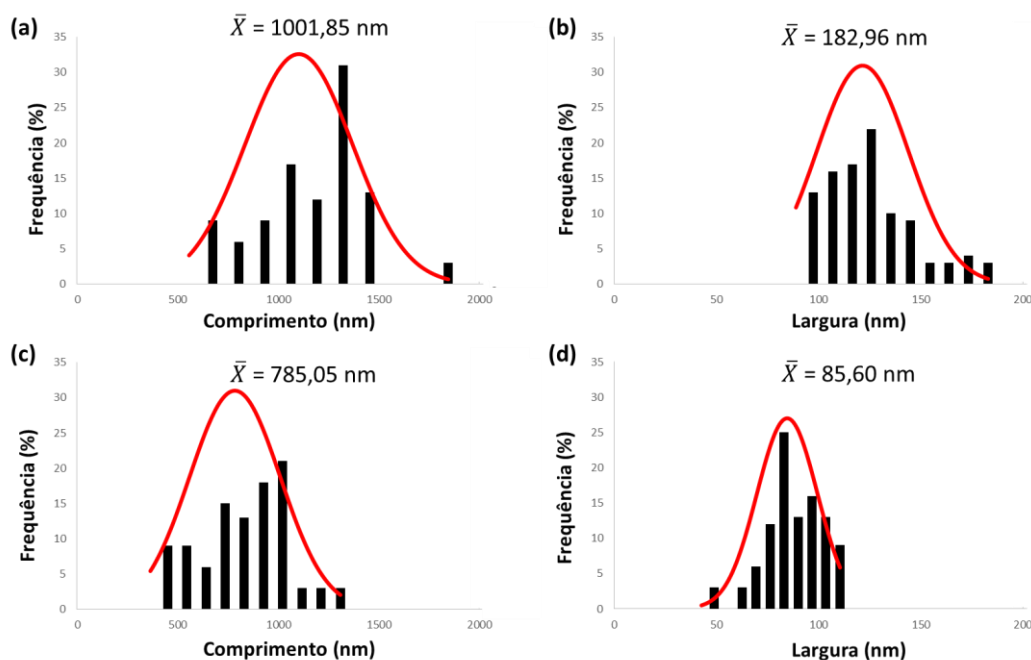


FIGURA 1.4.23 - Distribuição de tamanho para o comprimento e largura das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ . (a) e (b)  $x = 0$ ; (c) e (d)  $x = 0,01$ .

### 1.4.9 - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi utilizada para identificar a composição química, energia de ligação, configuração de ligação atômica, estrutura eletrônica e estado de oxidação dos componentes presentes na superfície dos materiais. As energias de ligação foram obtidas pela calibração dos espectros através do pico de C1s a 284,50 eV.

A FIGURA 1.4.24 mostra os espectros *survey* das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x\text{)WO}_4$ . Foi identificado que os elementos principais Ag 3d, W 4f e O 1s estavam presentes em todas as amostras, sem a detecção de impurezas, indicando que as amostras estão puras. Para as amostras dopadas, foi identificado o sinal específico do Eu 3d. O pico de contaminação C 1s presente

em todas as amostras e pode ser atribuído ao hidrocarboneto adventício do instrumento XPS.

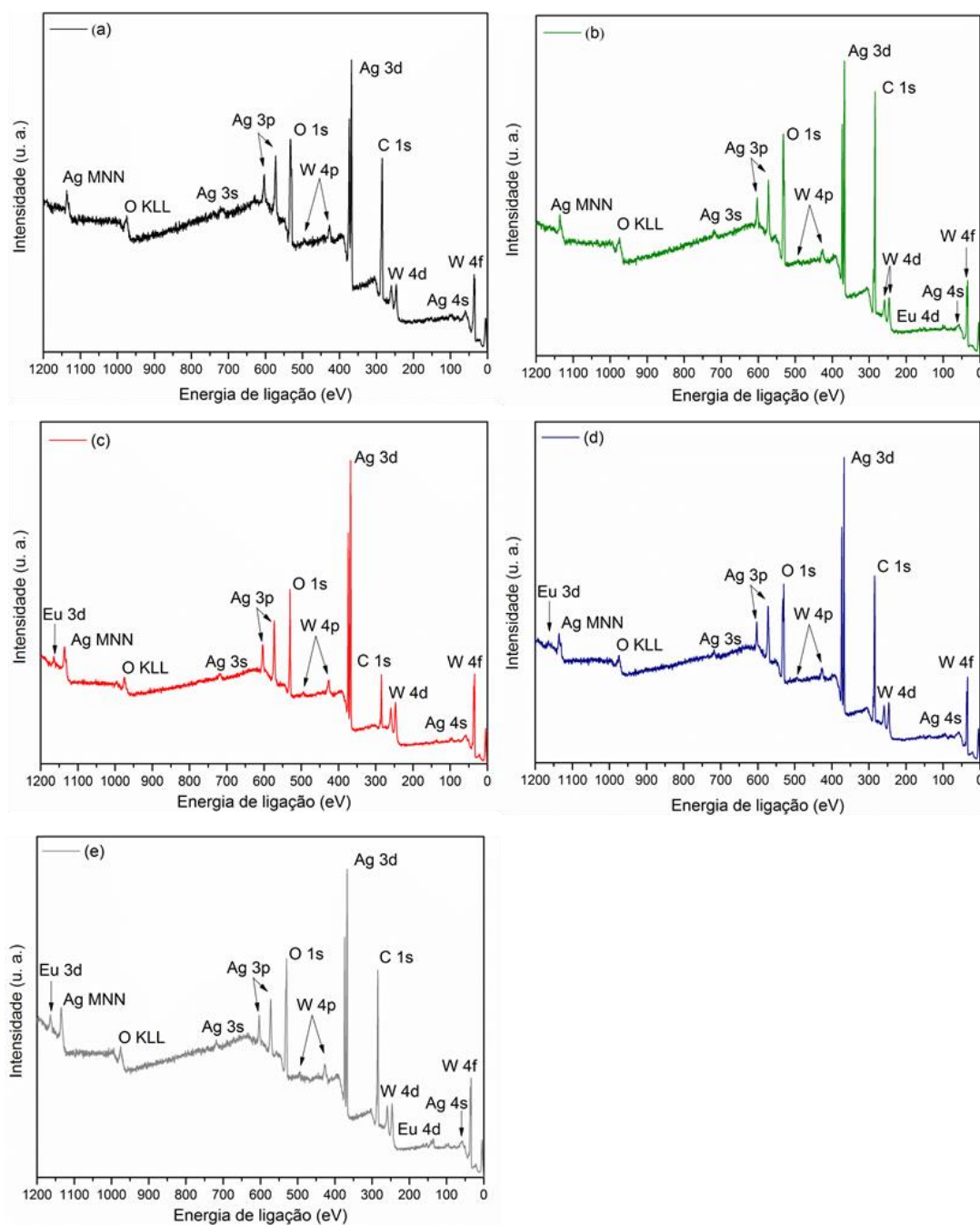


FIGURA 1.4.24 - Espectros *survey* XPS das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) x = 0; (b) x = 0,005; (c) x = 0,01; (d) x = 0,02 e (e) x = 0,04.

A Composição em %At dos elementos das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> obtidos pelos espectros XPS *survey* estão listados na TABELA 1.4.11. Para a quantificação dos elementos leva-se em consideração o elemento C presente em todas as amostras, e por isso interfere na composição dos outros elementos. Observa-se que a amostra dopada com 1 mol% possui uma quantidade de C menor, e que esta associada com a concentração limite de dopagem para esta matriz. Percebe-se também que a distribuição dos elementos na superfície das amostras não possui um padrão conforme aumentou-se a dopagem, sendo que além da quantidade, outro fator principal que influencia na distribuição dos elementos entre *bulk* e superfície é a ordem estrutural das amostras.

TABELA 1.4.11 - Composição em %At dos elementos das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> obtidos pelos espectros XPS *survey*.

$\alpha$ -(Ag <sub>2-3x</sub> Eu <sub>x</sub> )WO <sub>4</sub>	% At				
	C 1s	Ag 3d	W 4f	O 1s	Eu 3d
x = 0	59,88	10,53	7,86	21,73	-
x = 0,005	64,87	9,30	5,16	20,22	0,45
x = 0,01	35,20	25,82	12,15	25,55	1,27
x = 0,02	60,27	13,78	3,12	22,20	0,62
x = 0,04	60,41	12,90	3,53	22,23	0,93

O espectro de alta resolução XPS de cada elemento foi feito para uma análise completa da superfície das amostras. O espectro de alta resolução da Ag 3d no intervalo de 364–380 eV apresenta dois picos como mostra a FIGURA 1.4.25. Esse espectro foi ajustado com duas componentes de deconvolução centradas em 367,4 e 373,4 eV ( $\Delta = 6$  eV) devido aos orbitais



Ag 3d5/2 e Ag 3d3/2, indicando a presença do íon Ag<sup>+</sup>. Outras duas componentes centradas em 368 e 374 eV ( $\Delta = 6$  eV) foram ajustadas devido a presença da prata metálica (Ag<sup>0</sup>) que esta relacionada as nanopartículas de Ag que recobrem a superfície das amostras <sup>141, 142</sup>. Pode-se observar que para a amostra pura, as componentes referentes à Ag<sup>0</sup> tem quase a mesma área que as componentes referentes à Ag<sup>+</sup>, indicando que essa amostra possui mais redução de Ag na superfície. A Ag metálica não é identificada pela DRX porque a quantidade nas amostras esta abaixo do limite de detecção (5 mol %) da técnica.

143

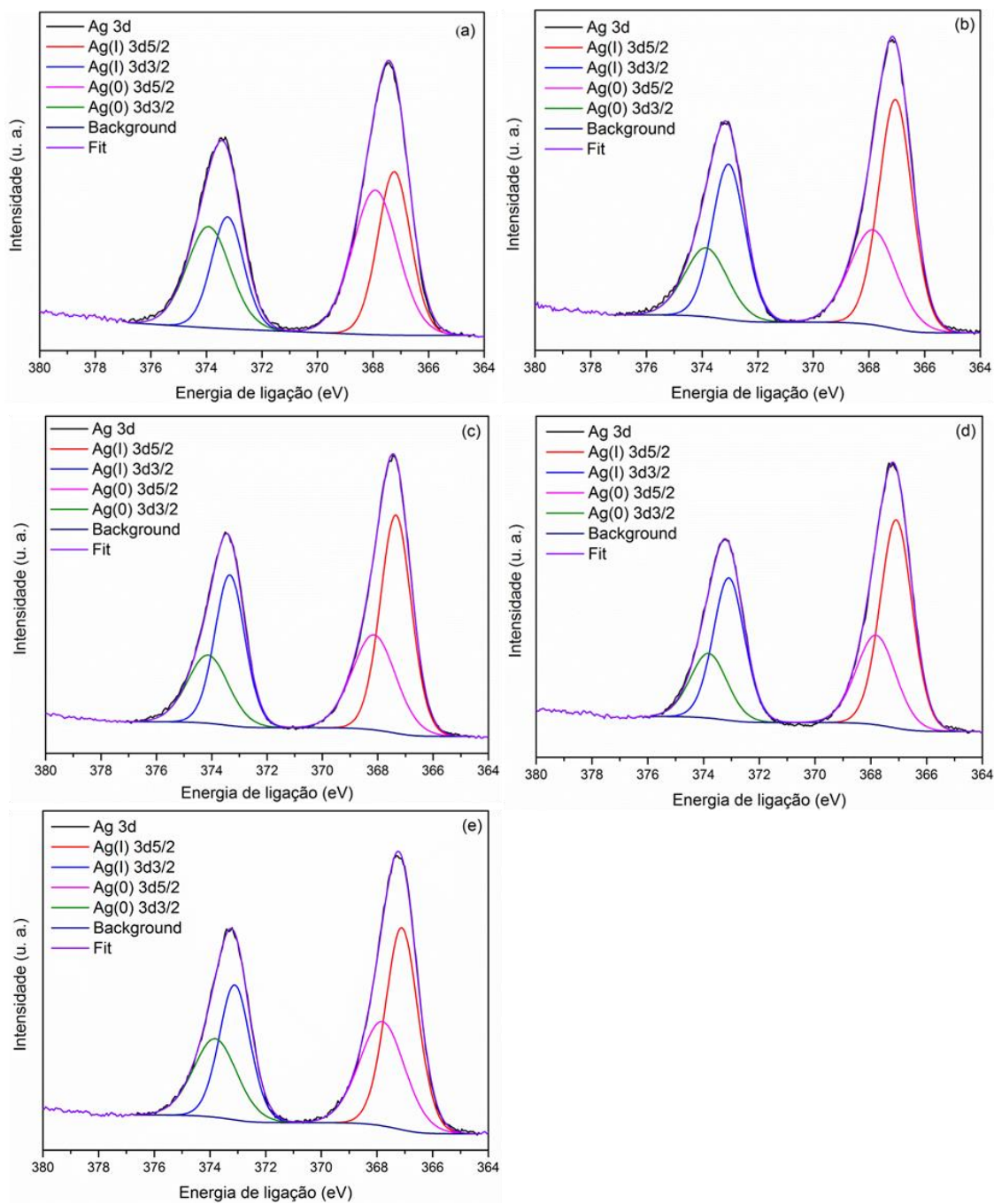


FIGURA 1.4.25 - Espectro de alta resolução XPS Ag 3d das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$ ; e (e)  $x = 0,04$ .

O espectro de alta resolução do W 4f no intervalo de 32-40 eV apresenta dois picos como mostra a FIGURA 1.4.26 (a)-(e). Duas componentes centradas em 34,3 e 36,5 eV ( $\Delta = 2,2$  eV) são devido aos orbitais W 4f7/2 e W 4f5/2, o que confirma o estado de oxidação W<sup>6+</sup>. Outras duas componentes podem ser associadas ao estado de oxidação W<sup>5+</sup> e estão localizadas em 35.2 (W 4f7/2) e 37.4 eV (W4f5/2) ( $\Delta = 2,2$  eV).<sup>31, 33, 141</sup> Os *clusters* [WO<sub>6</sub>] são os formadores da rede do  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, e, portanto, são os mais sensíveis a mudanças estruturais. Comparando os espectros, há uma maior simetria das componentes para amostra de 0,01 mol de Eu<sup>3+</sup>, indicando novamente a maior ordem estrutural desta amostra.

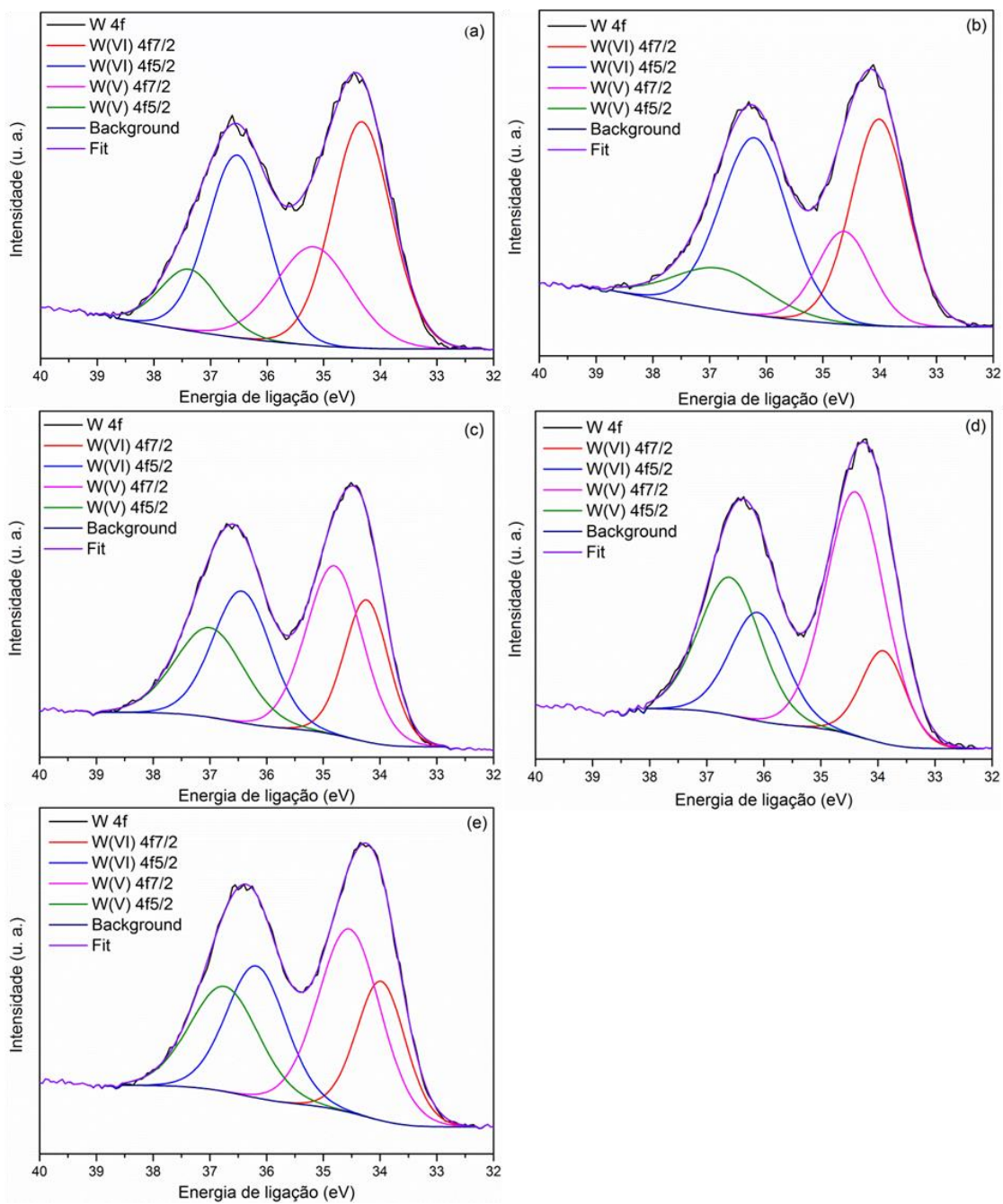


FIGURA 1.4.26 - Espectro de alta resolução XPS W 4f das amostras  $\alpha\text{-}(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .

O elemento Oxigênio esta sempre presente nas amostras devido ao contato com a atmosfera que contribui com a contaminação adventícia, oxidação ou presença água. O pico do oxigênio tende a ser alargado com várias componentes sobrepostas, sendo difícil identificar com precisão cada uma delas. O espectro de alta resolução O 1s no intervalo de 526-537 eV apresenta 3 componentes principais como mostra a FIGURA 1.4.27 (a)-(e). Estas componentes localizadas em 529,6; 531,2 e 532,8 eV correspondem a ligação [Ag-O], ligação [W-O] e aos grupos OH das moléculas de agua superficiais. Além disso, essas componentes sobrepostas em aproximadamente 530 eV podem ser atribuídas ao oxigênio da rede cristalina ou de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas nas superfícies.<sup>35, 51, 82, 144, 145</sup> Comparando todas as amostras, pode-se observar que a amostra de concentração de 1mol% Eu<sup>3+</sup> apresenta uma redução de área para as componentes da ligação [W-O] e grupos OH. Este comportamento esta associado à dopagem efetiva de 0,01 mol que organizou melhor a rede cristalina, e esta de acordo com os dados de Fotoluminescência.

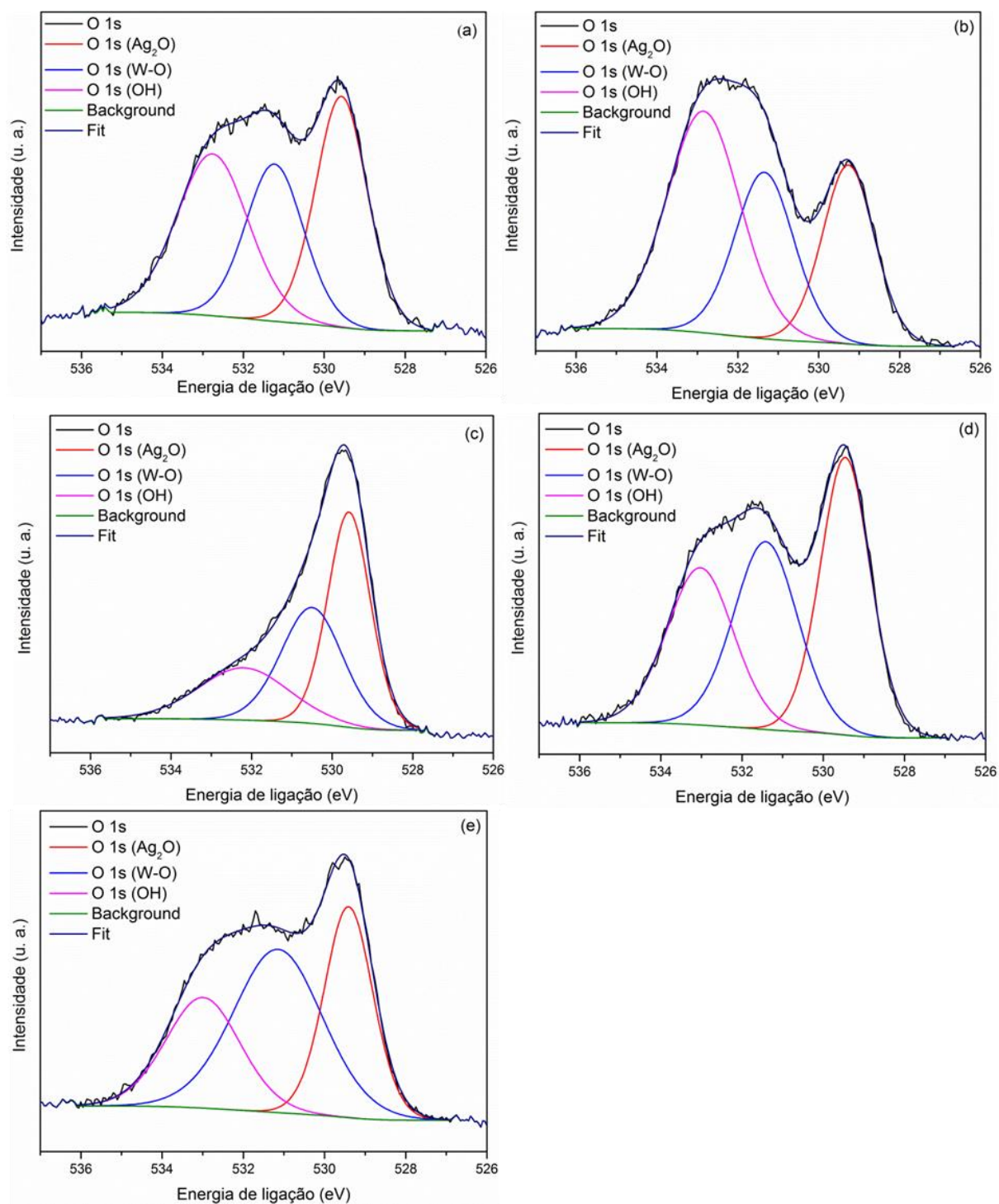


FIGURA 1.4.27 - Espectro de alta resolução XPS O 1s das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0,005$ ; (c)  $x = 0,01$ ; (d)  $x = 0,02$  e (e)  $x = 0,04$ .



O espectro de alta resolução do Eu 3d no intervalo de 1120–1180 eV apresenta dois picos, como mostrado na FIGURA 1.4.28 (a)-(e). Dois picos localizados em 1165,6 e 1135,8 eV ( $\Delta = 29,8$  eV) podem ser atribuídos aos níveis Eu 3d<sub>3/2</sub> e Eu 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente, o que comprova que os íons Eu<sup>3+</sup> estão em sua maioria no estado de oxidação 3+<sup>95, 145, 146</sup>. Além disso, dois picos satélites do nível 3d em 1154,5 e 1123,8 eV estão presentes. Estes picos estão relacionados ao nível Eu<sup>2+</sup> presentes na superfície devido à redução dos íons Eu<sup>3+</sup> por causa principalmente da criação de defeitos de oxigênio na superfície.

147

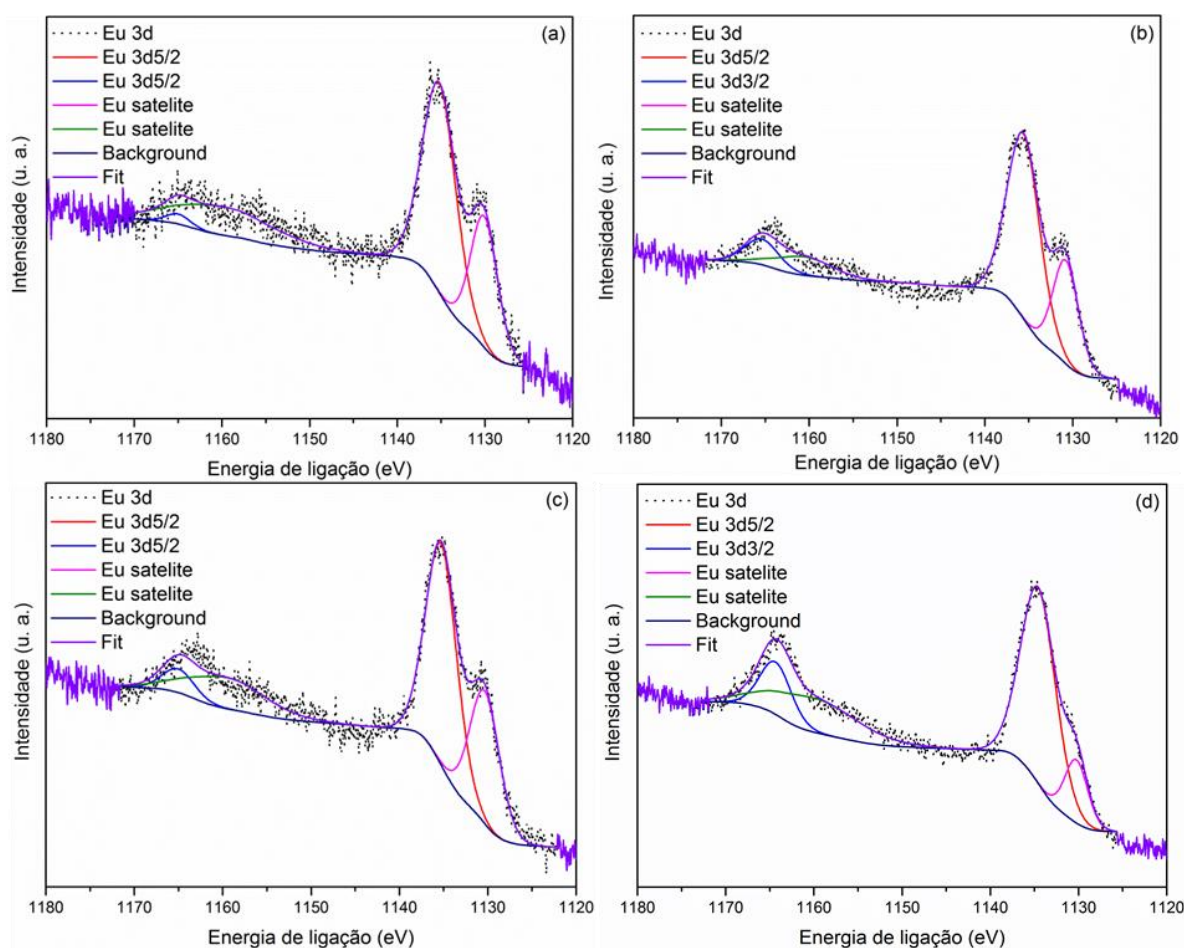


FIGURA 1.4.28 - Espectro de alta resolução XPS Eu 3d das amostras  $\alpha-(\text{Ag}_{2-3x}\text{Eu}_x)\text{WO}_4$ . (a)  $x = 0,005$ ; (b)  $x = 0,01$ ; (c)  $x = 0,02$ ; e (d)  $x = 0,04$ .

## 1.5 – Conclusão parcial

Os Tungstato de prata puro e dopado com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram sintetizados eficientemente pelo método de coprecipitação usando baixa temperatura e em tempo de síntese relativamente curto. As concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  foram introduzidas na matriz de Tungstato de prata sem segregação de fases indesejadas, obtendo-se materiais com ordem à longa distância de acordo com os dados de DRX. A espectroscopia micro-Raman revelou bandas mais definidas com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  indicando ordem estrutural a curta distância que ocorreu devido ao relaxamento da rede cristalina provocada pela presença de vacâncias de Prata na rede do Tungstato de prata. A espectroscopia UV-vis mostrou que a inserção dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  fez com que ocorresse uma pequena diminuição do  $E_{\text{gap}}$  devido à criação de níveis intermediários entre a Banda de Valência e a Banda de Condução. As imagens de MEV e MET revelaram a formação de materiais com morfologia de nanobastões de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de comprimento. O espectro de FL mostrou a banda de luminescência da matriz que atuou como uma boa rede hospedeira para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , inclusive estimulando as emissões do  $\text{Eu}^{3+}$ . As coordenadas de cromaticidade CIE revelaram diferentes cores para as amostras sintetizadas variando a concentração do dopante. Os espectros XPS confirmaram a presença de todos os elementos, indicando alta pureza das amostras, o que contribui para o resultado Fotoluminescente eficiente. Estes resultados confirmam estes materiais como bons candidatos para aplicações como fósforos na região visível do espectro eletromagnético.





**CAPÍTULO 2 - Estudo estrutural e  
fotoluminescente das amostras  
 $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>,  
Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>)**

## 2.1 - Introdução

Os elementos de Terra Rara (TR) são bem conhecidos pelo comportamento luminescente devido aos seus vários níveis de energia. Como centros luminescentes eficientes, os íons TR atuam como principais responsáveis no campo de displays luminosos modernos com varias emissões na região do visível gerando materiais coloridos por causa das transições eletrônicas 4f-4f ou 5d-4f, que são protegidas pelos elétrons 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup>. Em consequência, os materiais dopados com TR podem ser aplicados em vários campos, tais como os Diodos Emissores de Campo (FEDs), Diodos Emissores de Luz (LEDs), biomarcadores, biossegurança, dispositivos de visualização entre outras aplicações.<sup>6, 7, 129, 148-152</sup>

Além disso, hoje em dia há uma atenção crescente para o desenvolvimento de materiais emissores de luz branca aplicados aos Diodos Emissores de Luz (*WLEDs*) em substituição as lâmpadas incandescentes e fluorescentes convencionais. Uma das formas de produzir luz branca no estado sólido é empregando chip de LED emissor no UV próximo e revesti-lo com fósforos vermelho, verde e azul. Estes materiais luminescentes exibem novas vantagens como eficiência de energia, respeito pelo meio ambiente, extinção do uso de mercúrio e tempo de operação prolongado em comparação com as lâmpadas incandescentes e fluorescentes predominantes. Normalmente, muitos luminóforos aplicados em *WLEDs* baseiam-se em dois ou três fósforos diferentes, consistindo nas cores de emissão azul, verde e vermelha, exibindo diferente estabilidade térmica e de degradação, levando a custos mais altos. Por exemplo, os fósforos emissores de luz branca podem ser alcançados pela combinação do chip de *LED* azul GaN com materiais YAG:Ce<sup>3+</sup>, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> e b-SiAlON:Eu<sup>2+</sup>, mostrando as cores de emissão amarela, vermelha e verde,

respectivamente. No entanto, a mistura de diferentes fósforos pode resultar em baixa reprodutibilidade e baixo Índice de Reprodução de Cor (*Color Rendering Index* - CRI). Outra desvantagem inclui a alta Temperatura de Cor Correlacionada (*Correlated Color Temperature*, CCT > 7000 K) devido à falta de um componente de luz de emissão vermelha que limita suas aplicações.<sup>144, 153, 154</sup>

A dopagem é um artifício usado na ciência de materiais para incorporar átomos ou íons de elementos apropriados em redes hospedeiras para produzir novos materiais com novas propriedades ou melhora das já existentes. Quando a dopagem envolve um íon de TR, as propriedades de óticas dos materiais resultantes podem ser melhoradas, assim como pode ocorrer alteração no tamanho, cor de emissão e outros defeitos na estrutura da matriz, o que gera novas aplicações. Entre as TR existentes, atenção especial foi dada para aqueles com emissão de cor na faixa visível do espectro eletromagnético.<sup>151</sup>

Materiais dopados com Praseodímio (Pr) têm sido usados como fósforos emissores de vermelho. Linhas de emissão são possíveis dependendo fortemente do material hospedeiro e do nível de dopagem. As eficiências das transições azul ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ), verde ( ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ ), vermelho ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ ) e vermelho escuro ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ ) são afetadas por uma série de processos não radiativos. Isso pode ocorrer porque os orbitais 4f são provavelmente mais espalhados em TR mais leves, facilitando a mistura com estados de paridade oposta.<sup>155, 156</sup>

A luminescência do Samário (Sm) está situada na região espectral laranja sendo resultado das transições intraconfiguracionais f-f do nível  ${}^4G_{5/2}$  para o estado fundamental  ${}^6H_{5/2}$ , bem como para níveis mais altos  ${}^6H_J$  ( $J > 5/2$ ). Como o íon  $Sm^{3+}$  tem uma configuração eletrônica com número ímpar de elétrons, é considerado um íon de Kramer, o que requer que os estados eletrônicos sejam pelo menos duplamente degenerados pelo campo ligante para

qualquer ambiente químico, e o número máximo de componentes Stark para um estado  $^{2S+1}L_J$  é  $J+1/2$  para qualquer simetria inferior à cúbica. O íon  $\text{Sm}^{3+}$  mostra diferentes canais de *quenching* através do nível de emissão  $^4G_{5/2}$ , e devido à diferença de energia entre este nível e o nível subjacente  $^6F_{11/2}$ , é possível ter tempo de vida longo em baixa concentração de dopagem e o decaimento não radiativo multifônico é raramente observado.<sup>157</sup>

Materiais dopados com íon Európio (Eu) são um dos fósforos vermelhos mais estudados devido à intensa transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  localizada em torno de 616 nm. Além disso, esse íon pode ser usado como sonda para identificação de simetria local. Os íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser excitados tanto por luz ultravioleta (393 nm) quanto visível (464 nm), o que está de acordo com as necessidades de chips de LED azul ou UV próximos.<sup>158-161</sup>

Os íons Térbio (Tb) são um dos emissores verdes mais utilizados em materiais luminescentes. Este íon apresenta alta eficiência com emissão intensa devido ao grande *gap* de energia entre o estado emissor  $^5D_4$  e os estados fundamentais  $^7F_J$  ( $J = 2-6$ ), além de possuir as transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  na região do azul. Aumentando a quantidade de dopante, a relaxação cruzada da transição  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  pode ocorrer devido às interações entre os íons  $\text{Tb}^{3+}$ , o que aumenta as transições de  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  com uma emissão verde dominante.<sup>162</sup>

O Disprósio (Dy) é um dos elementos de TR mais interessantes para emissão das cores amarela e azul em diferentes proporções. Eles são responsáveis pelas transições características  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (azul) e  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  (amarelo). A primeira transição é do tipo dipolo magnético, que não é facilmente afetada pelo ambiente circundante, enquanto a última é uma transição do tipo dipolo elétrica que é altamente sensível e influenciada pelo ambiente ao redor do íon. Portanto, a quantidade de dopagem e o tipo de matriz utilizada podem gerar fósforos com dois tipos diferentes de emissão de cor.<sup>163</sup>

Materiais inorgânicos dopados com Túlio (Tm) ganharam atenção especial como fósforos azuis devido à transição  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  em 455 nm, que possui propriedades como vida útil e rendimento de cor apropriados. Além disso, esses fósforos são bons candidatos para a geração da cor azul para substituir os íons  $Eu^{2+}$  instáveis que são comumente usados. <sup>129, 164</sup>

Somado a essas características específicas de cada TR, matrizes com microestruturas do tipo 1D como nanobastões, fios ou tubos são interessantes devido à sua morfologia que pode ter orientação preferencial e/ou emissão direcional para uso específico em muitos campos do conhecimento. A matriz de Tungstato de prata é um exemplo de material com morfologia de nanobastão quando obtido pela metodologia de CP, como visto no Capítulo 1. Além disso, esta matriz apresenta emissão própria na região do azul e, quando dopada com elementos de TR, diferentes cores de emissão são obtidas além de poder gerar luz branca para uso em aplicações de iluminação de estado sólido. Logo, o Tungstato de prata surge como uma boa matriz para dopagem também devido a sua alta estabilidade física e química, propriedades ópticas e resistência tolerável a diferentes íons dopantes. Por fim, este material pode ser excelente para aplicação biomédica, devido à sua baixa toxicidade e propriedades bacteriostáticas, que por sua vez podem ser usadas como biomarcador quando dopado com íons TR com alta emissão na região do visível. <sup>34, 38, 57, 165</sup>. Essas propriedades elucidam a importância destes materiais para melhorar ou gerar novas aplicações desta classe de óxidos a base de prata e íons TR. <sup>28, 49, 89, 166-168</sup>

## 2.2 - Objetivos

O objetivo deste Capítulo consiste em obter novos fósforos com diferentes cores de emissão para aplicação luminescente em dispositivos ópticos. Os objetivos específicos são:

- i) Sintetizar a fase termodinamicamente estável (fase  $\alpha$ ) do Tungstato de prata ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ) dopada com 1mol% de diferentes íons TR (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm);
- ii) Verificar a influência que cada TR tem nas propriedades estruturais, ópticas, fotoluminescentes e morfológicas do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ .

## 2.3 - Metodologia

### 2.3.1 - Síntese dos materiais

As amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) foram preparadas pelo método de CP da mesma forma que os materiais  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub> sintetizados no Capítulo 1. Para cada dopagem foi preparada uma solução 0,001 mol.L<sup>-1</sup> TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a partir da abertura do respectivo óxido TR<sub>2</sub>O<sub>3(s)</sub> (Aldrich, 99.999%) (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) em solução aquosa de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). O restante do procedimento foi feito da mesma forma.

### 2.3.2 - Métodos de caracterização

Os mesmos utilizados no Capítulo 1.



## 2.4 - Resultados

### 2.4.1 - Difração de raios X

O padrão de Difração de raios X (DRX) das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) estão ilustrados na FIGURA 2.4.1. Foi observado que todos os picos de difração estão de acordo com a fase ortorrômbica da fase  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  em concordância com a ficha ICSD no. 4165.<sup>26</sup> Não estão presentes picos relacionados a impurezas ou fases secundárias, indicando que todos os íons de TR podem ser dopados nesta concentração na matriz de Tungstato de prata sem mudanças na estrutura. Esta substituição ocorre devido à similaridade na densidade eletrônica, número de coordenação e raio entre os íons  $\text{Ag}^+$  ( $r = 1,22 \text{ \AA}$ ) e os íons de TR,  $\text{Pr}^{3+}$  ( $r = 1,13 \text{ \AA}$ ),  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r = 1,02 \text{ \AA}$ ),  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r = 1,01 \text{ \AA}$ ),  $\text{Tb}^{3+}$  ( $r = 0,98 \text{ \AA}$ ),  $\text{Dy}^{3+}$  ( $r = 0,97 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Tm}^{3+}$  ( $r = 0,99 \text{ \AA}$ ).<sup>94</sup>

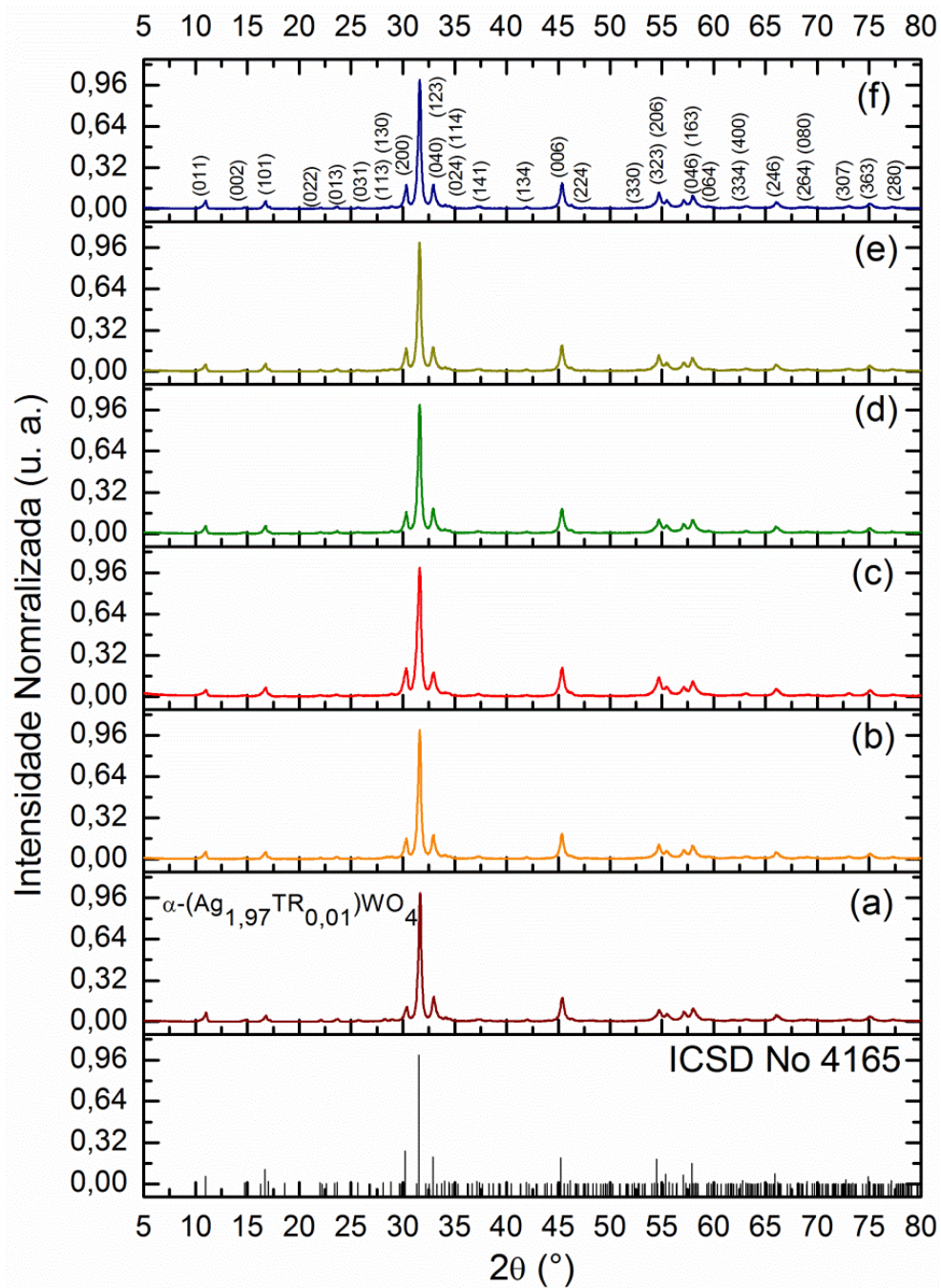


FIGURA 2.4.1 - Difratoograma das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01}\text{)WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

A análise da largura à meia altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) do pico principal centralizado em  $31,6^\circ$ , foi realizada para relacionar a

ordem/desordem estrutural a longo alcance. Observa-se uma diminuição nos valores de FWHM deste pico para as amostras dopadas em relação à amostra pura, sendo  $0,40^\circ$  para  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  e  $0,33^\circ$  para as amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ , indicando que a dopagem com estes elementos causa um aumento da ordem estrutural a longo alcance na rede cristalina do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ .

### 2.4.1.1 - Refinamento pelo método de Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi usado para verificar diferenças estruturais das amostras puras e dopadas com diferentes íons  $\text{TR}^{3+}$ . Nesta análise, os parâmetros refinados foram os mesmos que para as amostras dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  apresentadas no Capítulo 1.

Nas FIGURAS 2.4.2(a)-(f) estão ilustrado os refinamentos Rietveld para os padrões observados *versus* os padrões calculados das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm).

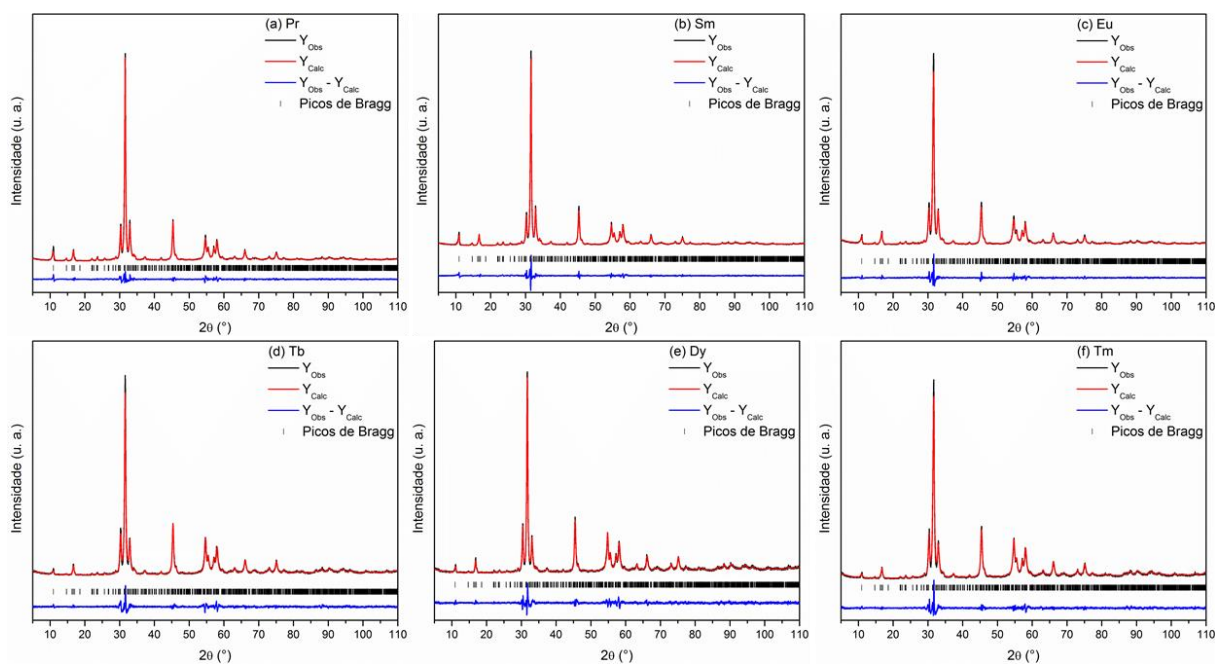


FIGURA 2.4.2 - Refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1.97}\text{TR}_{0.01}\text{)WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

Os padrões de difração medidos foram ajustados com a ficha cristalográfica ICSD No. 4165.<sup>26</sup> As diferenças entre os dados de perfil do padrão de raios-X observado experimentalmente e calculado teoricamente mostram pequenas diferenças como ilustrado pela linha ( $Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$ ) nas FIGURAS 2.4.2(a)-(f). Os resultados da qualidade do refinamento estrutural estão mostrados na TABELA 2.4.1.

TABELA 2.4.1 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras  $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ .

Formula refinada $\alpha$ - $(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$	Parâmetros de rede (Å)			Volume Célula (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	$R_{Bragg}$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_p$ (%)
	a	b	c					
<b>Pr</b>	10,8628(4)	12,0299(4)	5,89715(20)	770,63(4)	2,96	3,60	8,28	6,13
<b>Sm</b>	10,8698(4)	12,0163(4)	5,89731(22)	770,28(4)	3,17	4,51	8,73	7,08
<b>Eu</b>	10,8679(5)	12,0280(6)	5,90062(27)	771,33(4)	1,86	2,18	9,19	7,27
<b>Tb</b>	10,8940(5)	12,0301(5)	5,91478(26)	775,17(5)	2,33	3,55	10,25	7,78
<b>Dy</b>	10,8830(5)	12,0340(5)	5,90445(24)	773,28(5)	1,79	4,02	10,27	8,43
<b>Tm</b>	10,8985(5)	12,0621(6)	5,91734(27)	777,89(5)	2,05	3,03	9,61	7,30

A TABELA 2.4.1 mostra pequenas variações dos parâmetros estatísticos ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{Bragg}$  e  $\chi^2$ ) o que sugere que os resultados de refinamento são confiáveis e com bons resultados numéricos. Os dados de refinamento estrutural confirmam que todos os cristais  $\alpha$ - $Ag_2WO_4$  são cristalizados na estrutura ortorrômbica com grupo espacial de simetria nomeado por Herman-Mauguin ( $Pn2n$ ) e duas formulas moleculares por célula unitária ( $Z = 2$ ).<sup>26</sup>

Pode-se observar um aumento nos valores dos parâmetros de rede com a substituição de Prata por átomos de TR, devido à substituição de alguns *clusters*  $[AgO_7]$  por *clusters*  $[TRO_7]$ , o que causam expansão na densidade eletrônica no sítio de Ag e aumento do volume da célula da estrutura ortorrômbica. Isso ocorre principalmente devido ao maior numero de elétrons 4f que são mais energéticos conforme há substituição do íon  $Pr^{3+}$  para o íon  $Tm^{3+}$ . Além disso, a dopagem causa a formação de defeitos estruturais (vacâncias de prata, distorção nas ligações, tensões e deformações na rede cristalina) nos materiais que também contribuem para esse comportamento observado.

Os valores presentes possuem pequenas variações que podem estar relacionados também a peculiaridades de cada método de síntese onde variáveis

experimentais (temperatura, tempo de processamento, taxa de aquecimento, solventes, etc.) são suficientes para influenciar a organização dos outros *clusters* ( $[WO_6]$ ,  $[AgO_n]$  e  $[TRO_n]$ ) na rede cristalina.<sup>100</sup>

## 2.4.2 - Fluorescência de raios X

A análise elementar por espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX) das amostras  $\alpha-(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$  foram realizadas para determinar a composição e quantidade do dopante. A TABELA 2.4.2 mostra a composição das amostras  $\alpha-(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$  obtidas pelo método de CP à 90 °C por 30 minutos. A composição e o coeficiente de distribuição de cada elemento dopante estão de acordo com os cálculos teóricos. Pequenos desvios observados podem ser justificados principalmente por efeitos da matriz, curva de calibração e efeito de interferentes que possuem linhas próximas ao elemento de interesse. Mesmo com esses desvios, os resultados confirmam a síntese de amostras com pequenas quantidades de dopante e sem contaminantes.

TABELA 2.4.2 - Análise elementar das amostras  $\alpha-(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$  obtidas por Espectrometria de Fluorescência de raios X.

$\alpha-(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$	Energia dos raios X (keV) (Linha espectral $L\alpha$ )	Composição elementar (mol)	
		Teórico	Experimental
Pr	5,035	0,01	0,0144
Sm	5,633	0,01	0,0112
Eu	5,849	0,01	0,0114
Tb	6,273	0,01	0,0153
Dy	6,498	0,01	0,0187
Tm	7,180	0,01	0,0112



### 2.4.3 - Espectroscopia Raman

Como reportado anteriormente <sup>161</sup>, o  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  pode ter até 21 modos Raman ativos. A FIGURA 2.4.3 mostra os espectros Raman excitados em 633 nm para as amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  sintetizadas pelo método de CP à 90 °C por 30 minutos. Da mesma forma que para a amostra com 1mol%  $\text{Eu}^{3+}$ , todas as outras amostras dopadas com TR observou-se os 16 modos Raman ativos, localizados conforme a TABELA 1.4.3.

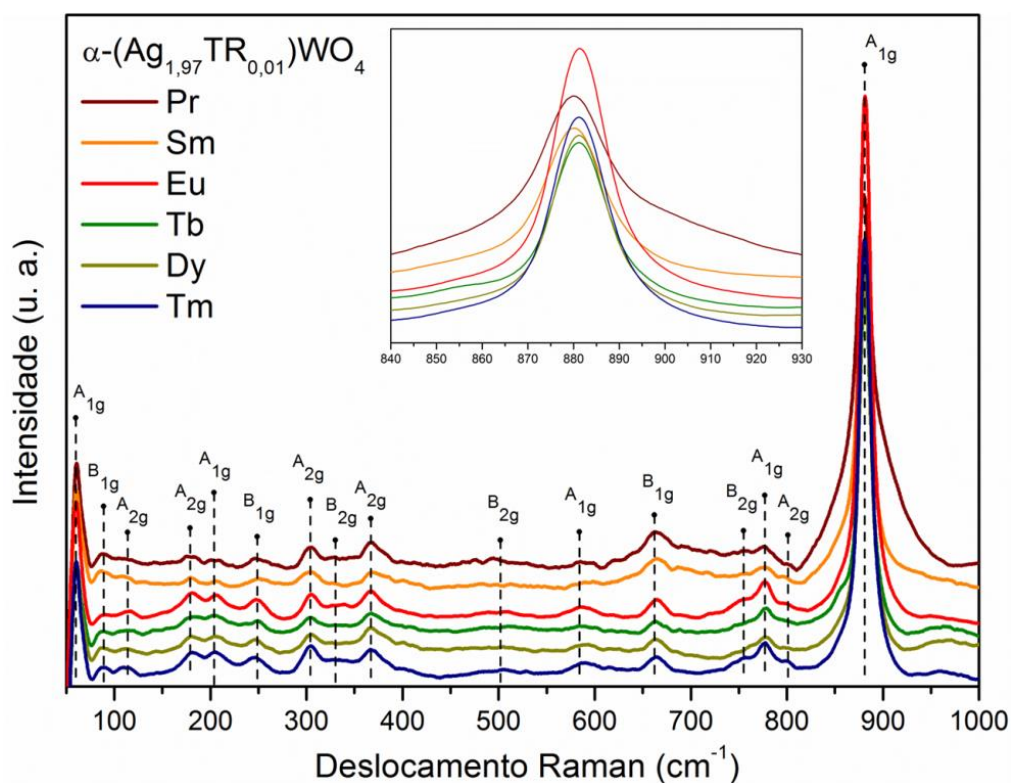


FIGURA 2.4.3 - Espectros Raman das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . *Inset*: Ampliação da região em 880  $\text{cm}^{-1}$ .

Pode-se notar que o modo principal em  $880\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) fica mais fino conforme o íon lantanídeo muda de  $\text{Pr}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{3+}$ , como mostra o *inset* da FIGURA 2.4.3. Este comportamento pode ser visto pelos valores de largura a meia altura (FWHM) deste modo, que são 26,1, 17,3, 15,2, 15,6, 15,5 e  $15,2\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras dopadas com Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm, respectivamente. Este é um resultado da contração lantanídea, que é a diminuição dos raios iônicos dos elementos da série dos lantanídeos. Essa alteração no tamanho do íon afeta o comprimento da ligação dos clusters  $[\text{AgO}_n]$  que, em consequência, afetam diretamente o modo [O-W-O]. Alguns pequenos desvios dos modos relacionados à quantidade do dopante (ou seja, comportamento relacionado a um fônon) e o desdobramento dos modos envolvendo diferentes elementos que compartilham o mesmo sítio da rede em comparação com o material não dopado (isto é, comportamento relacionado a dois fônons) não pode ser observado devido aos íons TR. <sup>161, 164</sup>

#### 2.4.4 - Reflectância difusa no UV-vis

A FIGURA 2.4.4 mostra os espectros de reflectância difusa das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01}\text{)WO}_4$  na região de 300 à 500 nm à temperatura ambiente. Todas as amostras apresentam uma banda de absorção larga entre 330 e 400 nm, sugerindo que o processo de emissão ocorre devido a transições em multiníveis de energia nos *clusters*  $[\text{WO}_6]$ . Pode-se observar também um deslocamento para a região do vermelho devido à dopagem com os íons TR em relação à amostra pura.



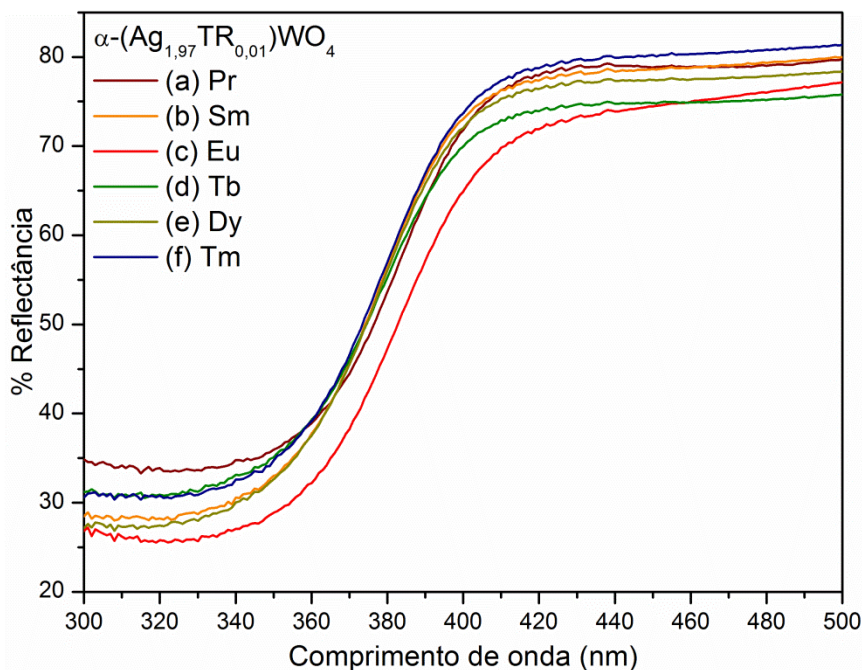


FIGURA 2.4.4 - Espectros UV-vis das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01}\text{)WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

Esse deslocamento é outro indício da dopagem efetiva dos íons TR na rede cristalina do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ , o que causa um aumento na desordem estrutural e distorções a curta distância, o que está de acordo com os dados de DRX e Refinamento Rietveld.

Os valores de  $E_{\text{gap}}$  para as amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01}\text{)WO}_4$  foram obtidos pelo mesmo método do Capítulo 1, a partir da extrapolação da curva linear e assumindo que estas amostras também possuem transição eletrônica permitida direta ( $n = 0,5$ ). Os valores de gap obtidos foram 3,26; 3,32; 3,27; 3,29; 3,33 e 3,30 eV para as amostras dopadas com Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm, respectivamente.

Este comportamento evidencia as distorções causadas pelos dopantes a curta distância devido ao diferente grau de distorções nos *clusters*  $[\text{AgO}_n]\text{-}[\text{WO}_6]\text{-}[\text{TRO}_n]$  ( $n = 2, 4, 6$  e  $7$ ) que fazem parte da rede, e

consequentemente gera defeitos na rede do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ , e que é causado principalmente pelos elétrons 4f das TR que são mais energéticos e de simetria diferente dos orbitais d (Ag e W).

### 2.4.5 - Fotoluminescência usando laser de Criptônio

A sensibilização da matriz seguida pela transferência de energia da rede hospedeira excitada para os íons TR aparece como uma maneira alternativa de obter fósforos altamente eficientes. Este processo permite maior transferência de energia do que a absorção direta usual de fótons para um determinado nível. Além disso, a intensidade de emissão das bandas de TR pode ser melhorada significativamente através do processo de transferência de energia, por isso foi utilizada a fonte de excitação a laser para atingir este mecanismo de luminescência.

A FIGURA 2.4.5 ilustra os espectros de emissão das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) excitado em 350,7 nm (3,54 eV) com laser de íon Criptônio. O espectro mostra as transições f-f características de cada TR já discutido anteriormente. É evidente a transferência de carga da matriz para os íons  $\text{TR}^{3+}$  utilizando laser como fonte de excitação, uma vez que as transições características de cada TR aparecem e a banda de transferência de carga (BTC) é suprimida.

Para a amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{Tb}_{0,01})\text{WO}_4$ , é possível ver a grande BTC que não foi extinta uma vez que os níveis de energia dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  não puderam ser totalmente preenchidos pela energia da matriz. Isso acontece porque os altos níveis de degenerescência envolvidos em várias transições desse dopante aumentam a probabilidade de decaimento não radiativo dentro desses níveis.

Algumas transições de intensidade baixa aparecem em 490 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ), 550 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), 586 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ) e 621 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ), entre as quais a transição mais intensa é encontrada em  $\sim 550$  nm e mostra emissão verde característica.

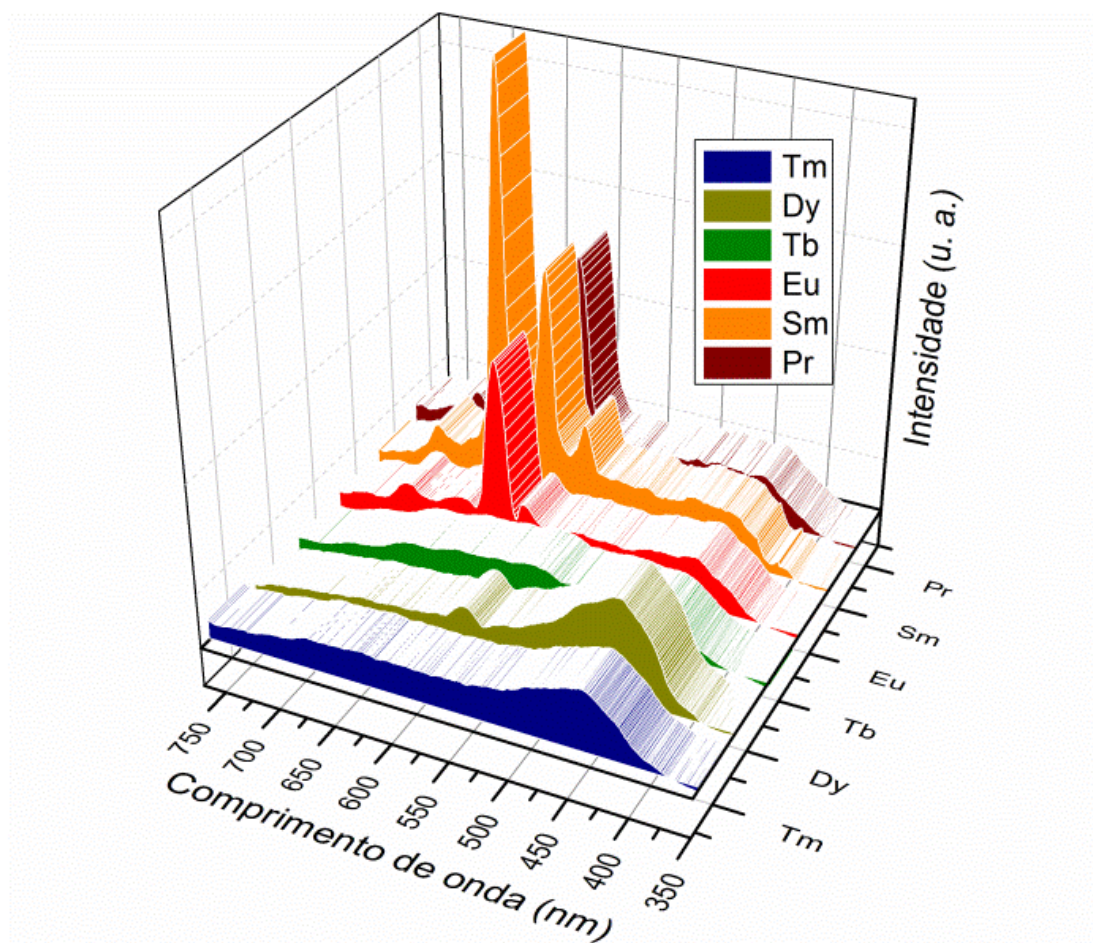


FIGURA 2.4.5 - Espectros de emissão das amostras  $\alpha-(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$  excitadas por laser de íon Criptônio em 350,7 nm.

A FIGURA 2.4.6 ilustra o mecanismo de transferência de energia para as amostras dopadas com TR quando excitado pela fonte de laser. Quando as amostras são excitadas com fonte de laser em 350,7 nm, a energia é suficiente

para a excitação dos elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC) da matriz. A BV é composta pelos níveis O 2p e Ag 4d, enquanto a BC é formada pelos níveis W 5d. As amostras podem emitir radiação quando os elétrons decaem da BC para a BV. Além disso, a energia pode ser transferida não radiativamente do grupo  $[\text{WO}_4^{2-}]$  para os níveis excitados 4f dos íons  $\text{TR}^{3+}$ . Os estados 4f ocupados decaem não radiativamente para os níveis emissores de cada TR, e então radiativamente aos estados fundamentais, emitindo luz.<sup>124</sup>

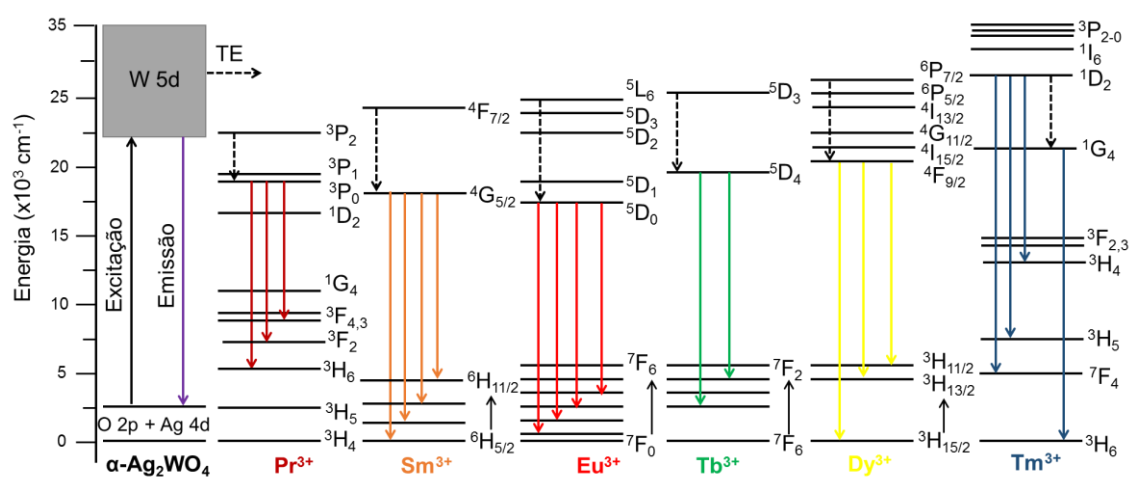


FIGURA 2.4.6 - Diagrama do mecanismo de transferência de energia para as amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  excitadas em 350,7 nm.

## 2.4.6 - Fotoluminescência usando lâmpada de Xenônio

### 2.4.6.1 - $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Pr<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>

A FIGURA 2.4.7(a) mostra o espectro de excitação da amostra  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Pr<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> monitorado a emissão em 650 nm. O espectro de excitação consiste em uma banda larga que se estende de 400 a 600 nm, centrada em torno de 475 nm. Esta banda é devido à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) que é derivado da transição  $^1T_1 \rightarrow ^1A_1$  do *cluster* [WO<sub>6</sub>]. Existem também algumas transições f-f referentes à configuração 4f<sup>2</sup> do Pr<sup>3+</sup>. Essas linhas estão localizadas em 450, 477 e 489 nm e pertencem às transições do estado fundamental  $^3H_4$  para os estados excitados  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  e  $^3P_0$  dos íons Pr<sup>3+</sup>, respectivamente. O pico principal de excitação aparece em 450 nm e foi utilizado para realizar o espectro de emissão.

O espectro de emissão do fósforo  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Pr<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> excitado em 450 nm ( $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ ) está apresentado na FIGURA 2.4.7(b). Existe uma banda larga na região de 500-750 nm correspondendo às transições do estado fundamental  $^1A_1$  para o estado excitado  $^1T_1$  do *cluster* [WO<sub>6</sub>]. Também há bandas de emissão características dos íons Pr<sup>3+</sup> que podem ser atribuídas às transições  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$  e  $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$  em 615, 649 e 706 nm, respectivamente. O pico mais intenso está localizado em 649 nm, e está relacionado à emissão vermelho escuro deste material. A emissão mais fraca em 615 nm ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ ) é induzida pela falta de centro de inversão nos arredores dos íons Pr<sup>3+</sup>.<sup>117, 124, 169</sup>

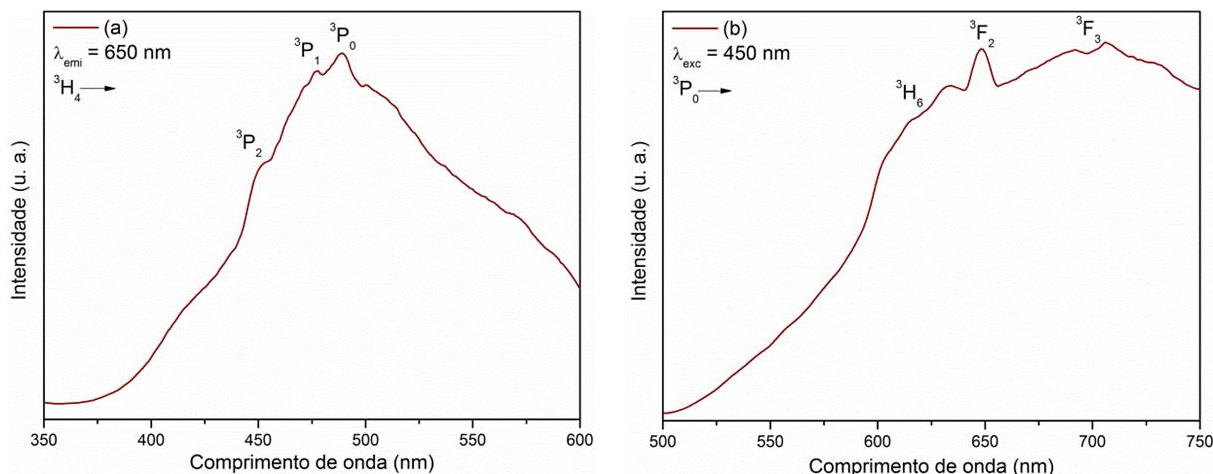


FIGURA 2.4.7 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra  $\alpha-(\text{Ag}_{1,97}\text{Pr}_{0,01})\text{WO}_4$  monitorado em 650 nm e excitado em 450 nm, respectivamente.

#### 2.4.6.2 - $\alpha-(\text{Ag}_{1,97}\text{Sm}_{0,01})\text{WO}_4$

O espectro de excitação da amostra  $\alpha-(\text{Ag}_{1,97}\text{Sm}_{0,01})\text{WO}_4$  monitorado em 600 nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ) está mostrado na FIGURA 2.4.8(a). O espectro de excitação mostra uma banda de transferência de carga larga devido às transições  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ . Existem também linhas finas devido às transições f-f dos elétrons  $4f^5$  do  $\text{Sm}^{3+}$ . Estas linhas estão centradas em 380, 404, 420, 470 e 480 nm, e pertencem às transições do estado fundamental  $^6\text{H}_{5/2}$  para níveis excitados  $^6\text{P}_{7/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^6\text{P}_{5/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$  e  $^4\text{I}_{9/2}$  dos íons  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente. O pico mais forte está em 407 nm, o que pode ser adequado para a excitação de íons  $\text{Sm}^{3+}$ .

O espectro de emissão do fósforo  $\alpha-(\text{Ag}_{1,97}\text{Sm}_{0,01})\text{WO}_4$  excitado em 407 nm ( $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ) está apresentado na FIGURA 2.4.8(b). É possível ver bandas de emissão características dos íons  $\text{Sm}^{3+}$  que podem ser atribuídos às



transições  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  e  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  em 561, 602, 650 e 710 nm, respectivamente. O pico mais intenso está em 650 nm devido ao efeito de blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$  e que está relacionado à emissão alaranjada característica desse íon.<sup>157, 170</sup>

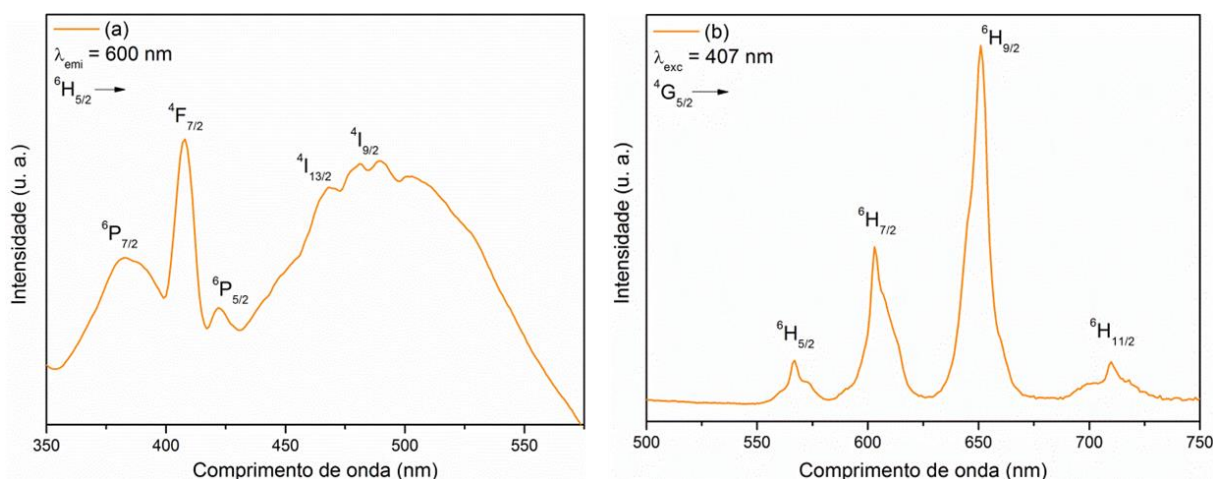


FIGURA 2.4.8 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra  $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Sm_{0,01})WO_4$  monitorado em 600 nm e excitado em 407 nm, respectivamente.

### 2.4.6.3 - $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Tb_{0,01})WO_4$

Os íons  $Tb^{3+}$  possuem altos níveis de degenerescência envolvidos em várias transições, portanto os espectros de emissão são mais complexos. Geralmente, os íons  $Tb^{3+}$  são utilizados como ativadores em fósforos verdes, cuja emissão se deve principalmente as transições  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  na região azul e  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  na região verde ( $J = 6, 5, 4, 3, 2$ ) dependendo de sua concentração de dopagem.<sup>129</sup>

A FIGURA 2.4.9(a) mostra o espectro de excitação do fósforo  $\alpha$ - $(Ag_{1,97}Tb_{0,01})WO_4$  monitorando a emissão em 550 nm. O espectro de excitação

representa uma região relacionada à transição de  $O^{2-}$  para  $W^{6+}$ , conhecida como Banda de Transferência de Carga (BTC), centrada em torno de 450 nm. Além disso, três transições intra-configuracionais f-f são encontradas em 397, 425 e 485 nm, correspondendo às transições  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_1$ ,  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$  e  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ , respectivamente. A FIGURA 2.4.9(b) mostra o espectro de emissão sob excitação em 485 nm. Os espectros de emissão consistem em transições f-f intra-configuracionais localizadas em 445 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) e 620 nm ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ ). Além disso, devido aos altos níveis de degenerescência desse íon em conjunto com a banda da matriz, uma banda larga aparece devido às várias transições dos estados excitados dos íons  $Tb^{3+}$ . Outro fator que contribui para esse perfil fotoluminescente é a presença de íons  $Tb^{4+}$  na superfície do material, como será discutido na parte de Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X. <sup>124, 129, 170, 171</sup>

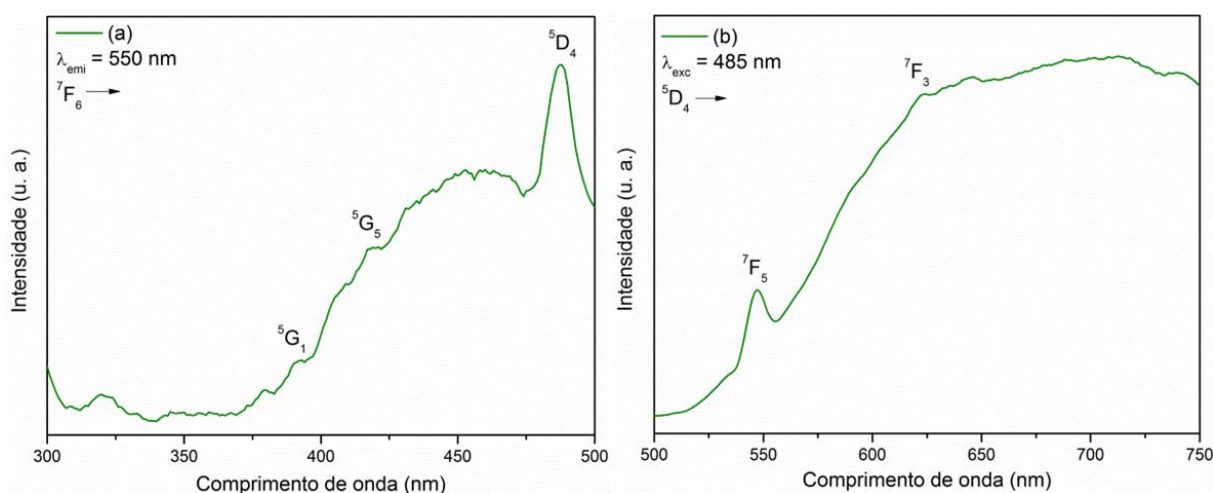


FIGURA 2.4.9 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra  $\alpha-(Ag_{1,97}Tb_{0,01})WO_4$  monitorado em 550 nm e excitado em 485 nm, respectivamente.



#### 2.4.6.4 - $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Dy<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>

A luminescência dos íons Dy<sup>3+</sup> consiste geralmente de linhas nas regiões do azul (460-500 nm,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ , transição dipolo-magnética) e amarelo-laranja (550-600 nm,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , transição dipolo-elétrica). A transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  é hipersensível ( $\Delta J = 2$ ), o que significa que é fortemente influenciada pelo ambiente externo do sítio dos íons Dy<sup>3+</sup>. Em comparação com a razão de emissão ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )/( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) do Eu<sup>3+</sup>, a relação de emissão ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ )/( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ) (amarelo/azul) do Dy<sup>3+</sup> também pode ser usado como uma sonda para detectar a simetria local do ativador. Além disso, se as emissões azul e amarela forem misturadas em uma fração apropriada, a luz branca pode ser obtida.<sup>129, 163</sup>

A FIGURA 2.4.10(a) mostra o espectro de excitação das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Dy<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> monitorado em 575 nm. O espectro de excitação consiste em uma BTC acima de 400 nm e das transições f-f dos íons Dy<sup>3+</sup>. As transições intraconfiguracionais f-f são encontradas em 352 nm ( $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ ), 366 nm ( $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ ), 391 nm ( $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ), 428 nm ( $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ), 453 nm ( $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e 476 nm ( $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ ).<sup>109, 172</sup>

O espectro de emissão FL para o fósforo  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>Dy<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> sob excitação em 352 nm é mostrado na FIGURA 2.4.10(b). O espectro de emissão mostra uma banda larga abaixo de 500 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ) e um pico em 575 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ) e a 650 nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ). Apesar da emissão azul ser mais larga e intensa que a amarela, sabe-se que a emissão azul também contém contribuição da matriz. Assim, acredita-se que a intensidade da transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  domina sob a transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ . Isto é uma indicação de que os íons Dy<sup>3+</sup> estão localizados em locais sem centro de inversão (não

centrossimétrico) na rede hospedeira, o que é semelhante ao caso dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nesta mesma matriz.<sup>116, 124, 129, 162, 163</sup>

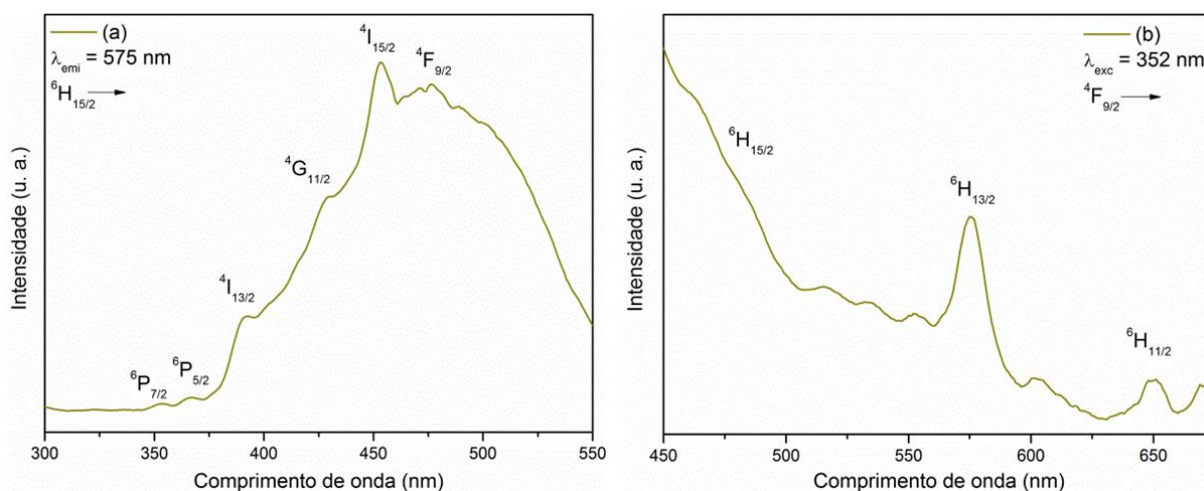


FIGURA 2.4.10 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1.97}\text{Dy}_{0.01}\text{)WO}_4$  monitorado em 575 nm e excitado em 352 nm, respectivamente.

### 2.4.6.5 - $\alpha\text{-(Ag}_{1.97}\text{Tm}_{0.01}\text{)WO}_4$

O espectro de excitação da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1.97}\text{Tm}_{0.01}\text{)WO}_4$  monitorado em 476 nm ( ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) está mostrado na FIGURA 2.4.11(a). O espectro de excitação mostra uma Banda de transferência de carga devido à transição  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  centrada em torno de 400 nm e a contribuição da transição  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$  em 390 nm do íon  $\text{Tm}^{3+}$ .

O espectro de emissão da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1.97}\text{Tm}_{0.01}\text{)WO}_4$  excitado em 390 nm está apresentado na FIGURA 2.4.11(b). É possível ver uma banda larga relacionado à BTC da matriz, juntamente com bandas de emissão características

dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  que podem ser atribuídas a transições  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  e  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_{4,5}$  em 445, 460 e 545 nm, respectivamente. <sup>164, 173</sup>

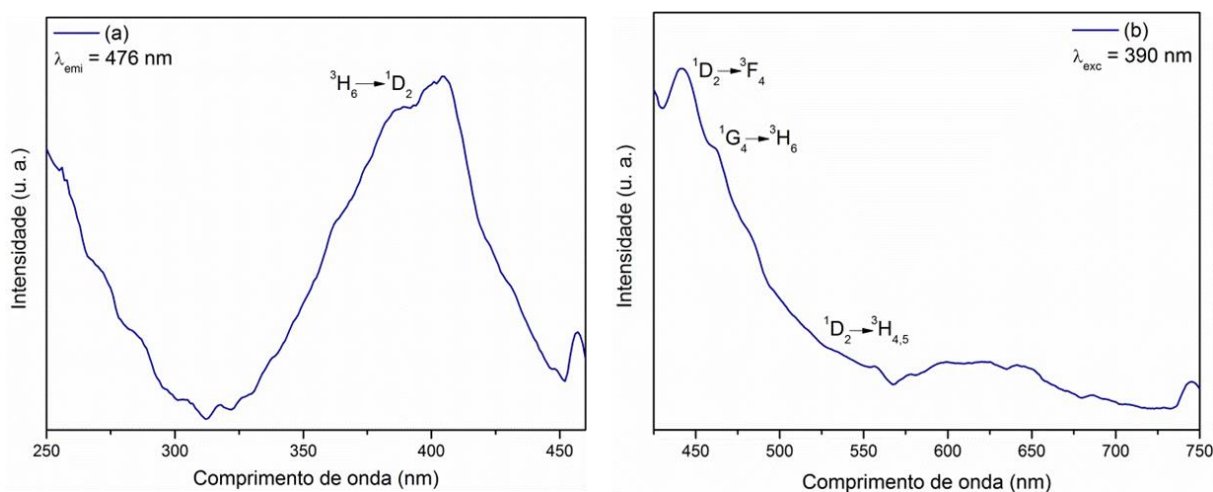


FIGURA 2.4.11 - Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{Tm}_{0,01})\text{WO}_4$  monitorado em 476 nm e excitado em 390 nm, respectivamente.

#### 2.4.6.6 - Coordenadas de cromaticidade CIE

As coordenadas de cor luminescente das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  ( $\text{TR} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$  e  $\text{Tm}$ ) sintetizadas pelo método de CP à 90 °C por 30 minutos e excitado nas banda de absorção máxima de cada TR estão plotados no Diagrama de cromaticidade CIE na FIGURA 2.4.12, e seus respectivos valores estão na TABELA 2.4.3.

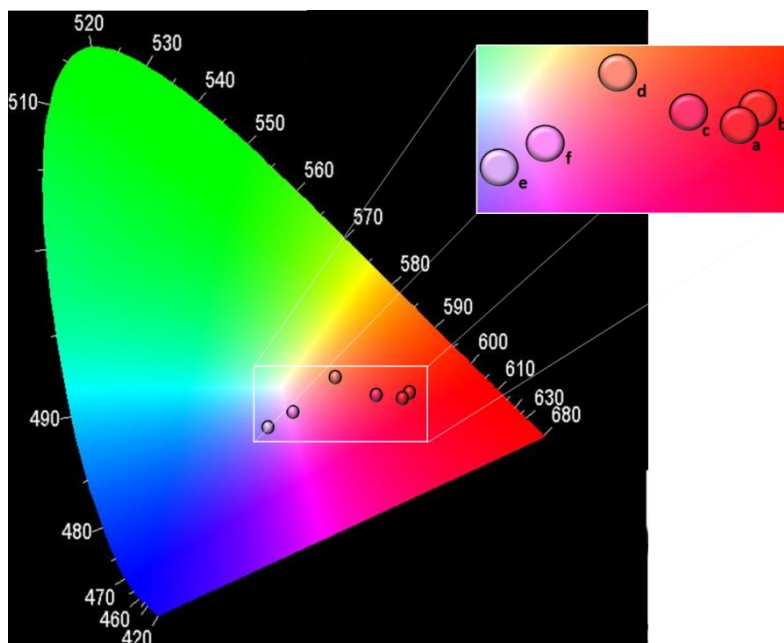


FIGURA 2.4.12 - Diagrama de coordenadas cromáticas CIE das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

Como relatado anteriormente, o  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  puro apresenta uma banda larga na região azul e uma pequena contribuição na região vermelha, originando uma coordenada cromática em (0,380; 0,297). Os valores correspondentes as amostras estão listados na TABELA 2.4.3, sendo as coordenadas de cor relativamente estáveis em relação à concentração de dopante. Adições de apenas 0,01 mol de íons TR foram suficientes para resultar em emissões de cores diferentes. Este é um resultado de transições f-f de cada TR que se soma à emissão azul e vermelha dos *clusters*  $[\text{WO}_6]$  e  $[\text{AgO}_n]$ , respectivamente.

Diferentes tonalidades de vermelho são obtidas para amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , uma vez que esses íons têm transições f-f em torno de 600 nm. A cor laranja é obtida com íons Tb em vez da emissão verde, porque os níveis de energia não puderam ser totalmente preenchidos como já

discutido. A amostra dopada com Dy<sup>3+</sup> tem emissão azul e amarela, mas a cor dominante é a primeira devido à contribuição da emissão da matriz. Como resultado, a emissão de cor violeta é obtida para esta amostra. Uma emissão de cor próximo ao branco é obtida para a amostra dopada com Tm devido à transição f-f do dopante e à contribuição da matriz.

Estes resultados mostram uma tendência de mudança na direção da região vermelha para a azul passando através da parte branca à medida que o dopante muda de Pr<sup>3+</sup> para Tm<sup>3+</sup>. Além disso, os fósforos preparados apresentam estabilidade e pureza de cor. Portanto, a mudança da TR foi suficiente para ajustar cores diferentes devido à combinação de luminescência visível intrínseca do Tungstato e a luminescência característica de cada TR. Estes resultados confirmam estes materiais para possível aplicação em vários dispositivos ópticos, incluindo LEDs de luz branca.<sup>115, 174</sup>

TABELA 2.4.3 – Características fotométricas das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm).

$\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub>	Cor predominante	CCT (K)	Coordenadas cromáticas	
			x	y
Pr	Laranja	3138	0,530	0,319
Sm	Laranja escuro	1918	0,537	0,327
Eu	Vermelho	3131	0,488	0,322
Tb	Laranja	3116	0,429	0,353
Dy	Violeta	5553	0,332	0,281
Tm	Próximo ao branco	6037	0,368	0,301

### 2.4.6.7 - Temperatura da Cor Correlacionada

Os valores de Temperatura da Cor Correlacionada (CCT) das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> foram calculados para caracterizar a emissão de cor de cada amostra. Os valores foram estimados usando a fórmula empírica segundo McCamy<sup>175</sup>, que é expressa como:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad (2.4.1)$$

onde  $n = \frac{(x-x_e)}{(y-y_e)}$  é o coeficiente angular da reta,  $x_e = 0,3320$  e  $y_e = 0,1858$ .<sup>173</sup>

Os valores de CCT das amostras preparadas estão listados na TABELA 2.4.3. Geralmente, valores na faixa de 6000K indicam luz com temperatura amena para fins de uso em iluminação doméstica. Pode-se observar que todas as amostras apresentam valores apropriados de CCT, o que possibilita o uso destes materiais em dispositivos coloridos ideais para utensílios eletrônicos domésticos.<sup>153, 172, 176</sup>

### 2.4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A FIGURA 2.4.13 mostra as imagens de MEV das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm). Para todas as amostras dopadas com TR, a morfologia observada foi de nanobastões com formato hexagonal, como mostrado nos *inset* da FIGURA 2.4.13, que é estabilizada pelas superfícies [001], [010] e [101] no sistema simétrico ortorrômbico.

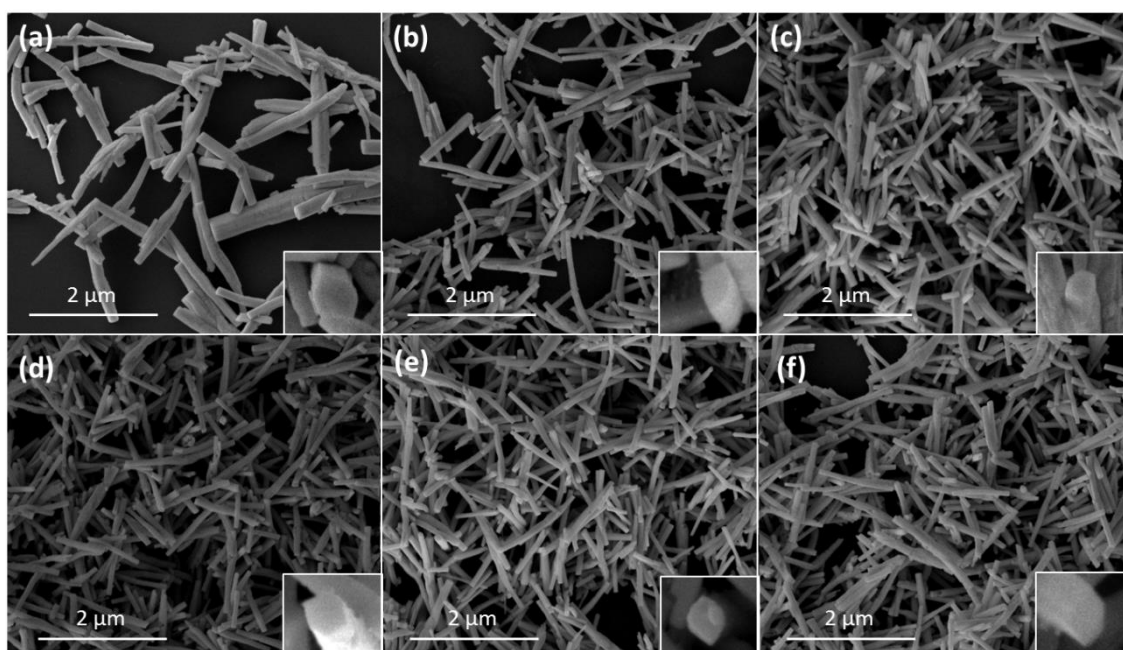


FIGURA 2.4.13 - Micrografias MEV das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

Embora todas as amostras apresentem a mesma morfologia, quando o  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> é dopado por diferentes íons de TR, desvios no tamanho das partículas são observados, tanto no comprimento dos bastões segundo a ordem Pr<sup>3+</sup> < Tm<sup>3+</sup> < Dy<sup>3+</sup> < Tb<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup> < Eu<sup>3+</sup>, quanto na largura, segundo a ordem Pr<sup>3+</sup> < Tb<sup>3+</sup> < Tm<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup> < Dy<sup>3+</sup> < Eu<sup>3+</sup>, como mostram as distribuições de tamanho nas FIGURAS 2.4.14(a)-(f) e 2.4.15(a)-(f), respectivamente. O  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> tem crescimento preferencial na direção [001]<sup>140</sup>, o que determina a morfologia de um bastão alongado. Quando o crescimento ocorre em outra direção, pode-se observar imperfeições deste crescimento. Este comportamento é devido principalmente a mudança causada pela substituição dos átomos de Prata pelos átomos de TR (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) nos *clusters* [AgO<sub>7</sub>], que é modificado pelos elétrons 4f mais energéticos, causando uma expansão na densidade eletrônica nestes sítios, modificando desta forma a energia superficial



e como consequência podendo alterar a morfologia bem como o tamanho destes nanobastões.

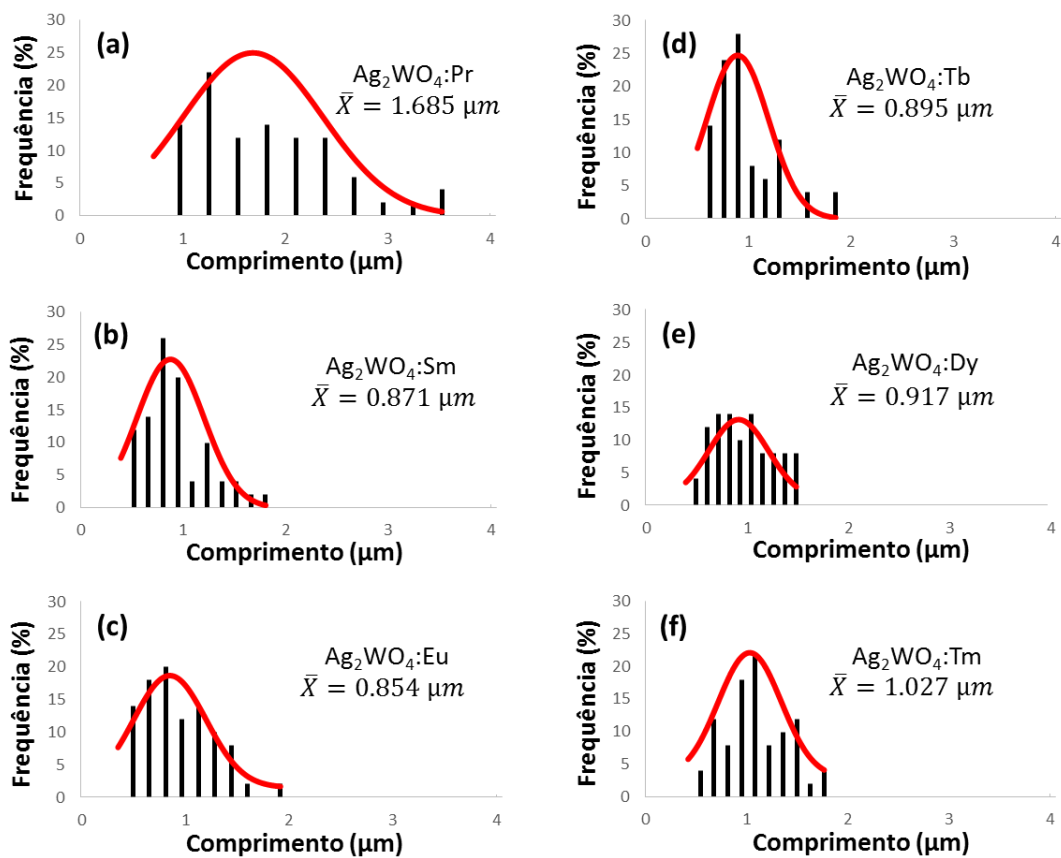


FIGURA 2.4.14 - Distribuição de tamanho para o comprimento das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.



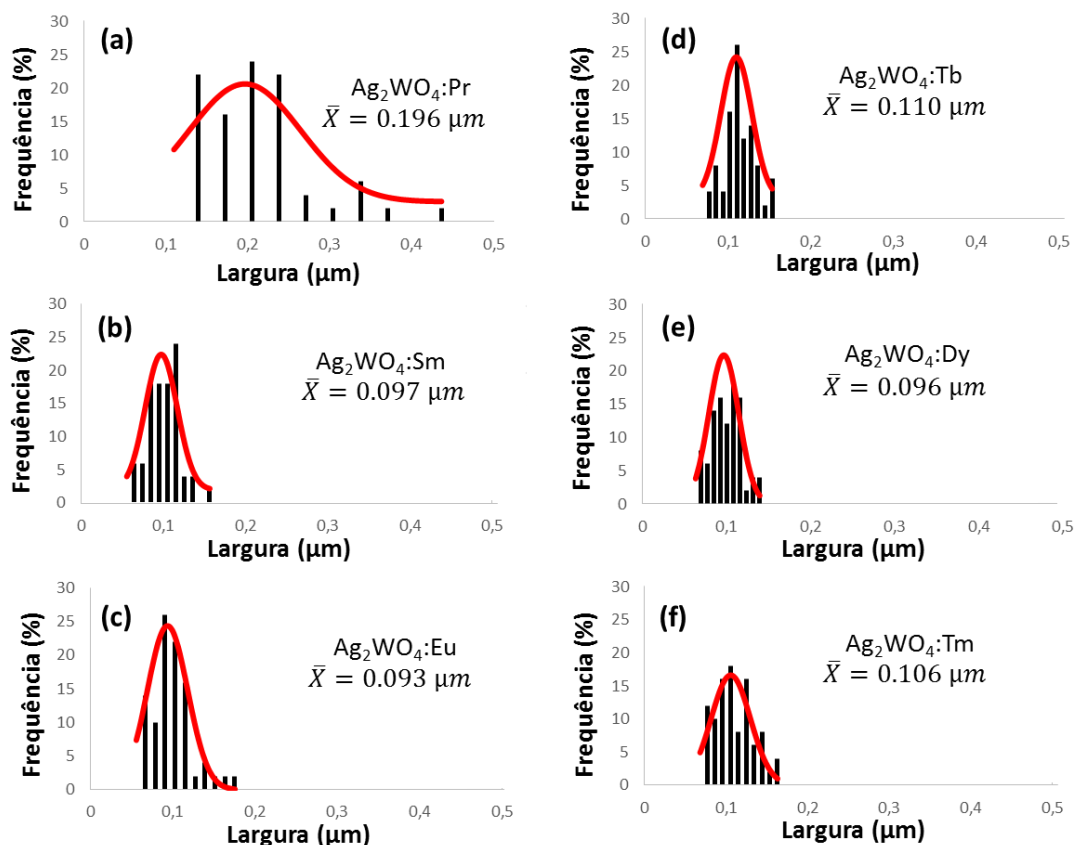


FIGURA 2.4.15 - Distribuição de tamanho para a largura das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

### 2.4.7.1 - Mapeamento

O Mapeamento por feixe de raios X foi realizado em algumas regiões das amostras por tempo fixo de análise de 5 minutos. A FIGURA 2.4.16 mostra imagens das regiões selecionadas para o mapeamento das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$  sintetizadas pelo método de coprecipitação a  $90^\circ\text{C}$  por 30 minutos, sendo (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm. Esta análise permitiu identificar todas as camadas eletrônicas dos elementos Ag (L), W (L), O (K) e TR (K), o que confirma a composição estequiométrica de cada amostra.

Estes resultados mostra a incorporação homogênea de cada TR na matriz do Tungstato de Prata, confirmando que além do Eu, estes outros íons dopantes também foram inseridos nesta matriz. O mapeamento do W e O são praticamente idênticos devido à concentração ser a mesma nas sínteses.

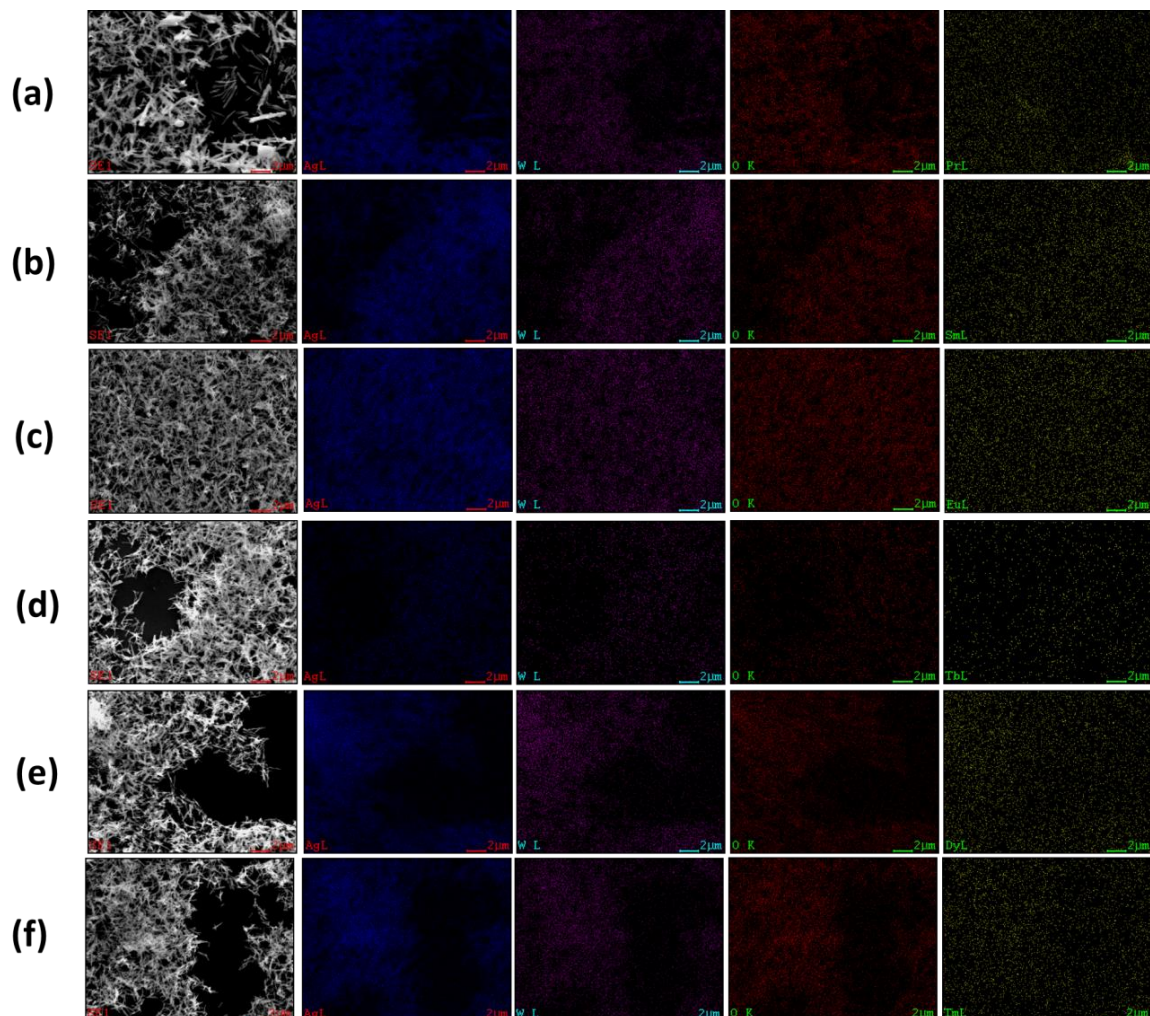


FIGURA 2.4.16 - Mapeamento 2D por MEV das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

### **2.4.7.2 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X**

A composição química das amostras foi feita por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) em região específica das amostras. Os espectros EDS estão ilustrados na FIGURA 2.4.17, os quais mostram picos intensos e específicos dos elementos Prata, Tungstênio e Oxigênio, sendo a Energia de raios X destes elementos listados na TABELA 1.4.9. Além destes elementos, foram identificados cada elemento de TR em intensidade proporcional a quantidade do dopante. A Energia de raios X dos elementos identificados nos espectros EDS das amostras e as porcentagem em peso dos elementos identificados estão listados nas TABELAS 2.4.4 e 2.4.5, respectivamente.

Não foram identificados impurezas provenientes dos precursores ou outros contaminantes, sendo que o Carbono identificado é proveniente do próprio equipamento. As porcentagens em peso estão coerentes, mostrando a eficiente dopagem destes elementos na rede do Tungstato de prata.

TABELA 2.4.4 - Energia de raios X dos elementos identificados nos espectros EDS das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>.

Z	Elemento	Energia (eV)			
		L $\alpha_1$	L $\beta_1$	M $\alpha_1$	M $\beta_1$
59	(Pr) Praseodímio	5,035	5,492	-	-
62	(Sm) Samário	5,633	6,201	-	-
63	(Eu) Európio	5,849	6,458	-	-
65	(Tb) Téribio	6,273	6,975	1,240	1,269
66	(Dy) Disprósio	6,498	7,248	1,293	1,325
69	(Tm) Tulio	7,180	8,102	1,462	1,503

TABELA 2.4.5 - Composição química das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> por EDS.

$\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub>	Composição em peso (%)			
	Ag	W	O	TR
Pr	46,19	40,74	12,54	0,53
Sm	45,92	41,57	11,83	0,68
Eu	47,77	41,49	10,33	0,42
Tb	47,83	41,56	9,94	0,68
Dy	45,38	40,22	13,91	0,50
Tm	42,97	42,10	13,77	0,57

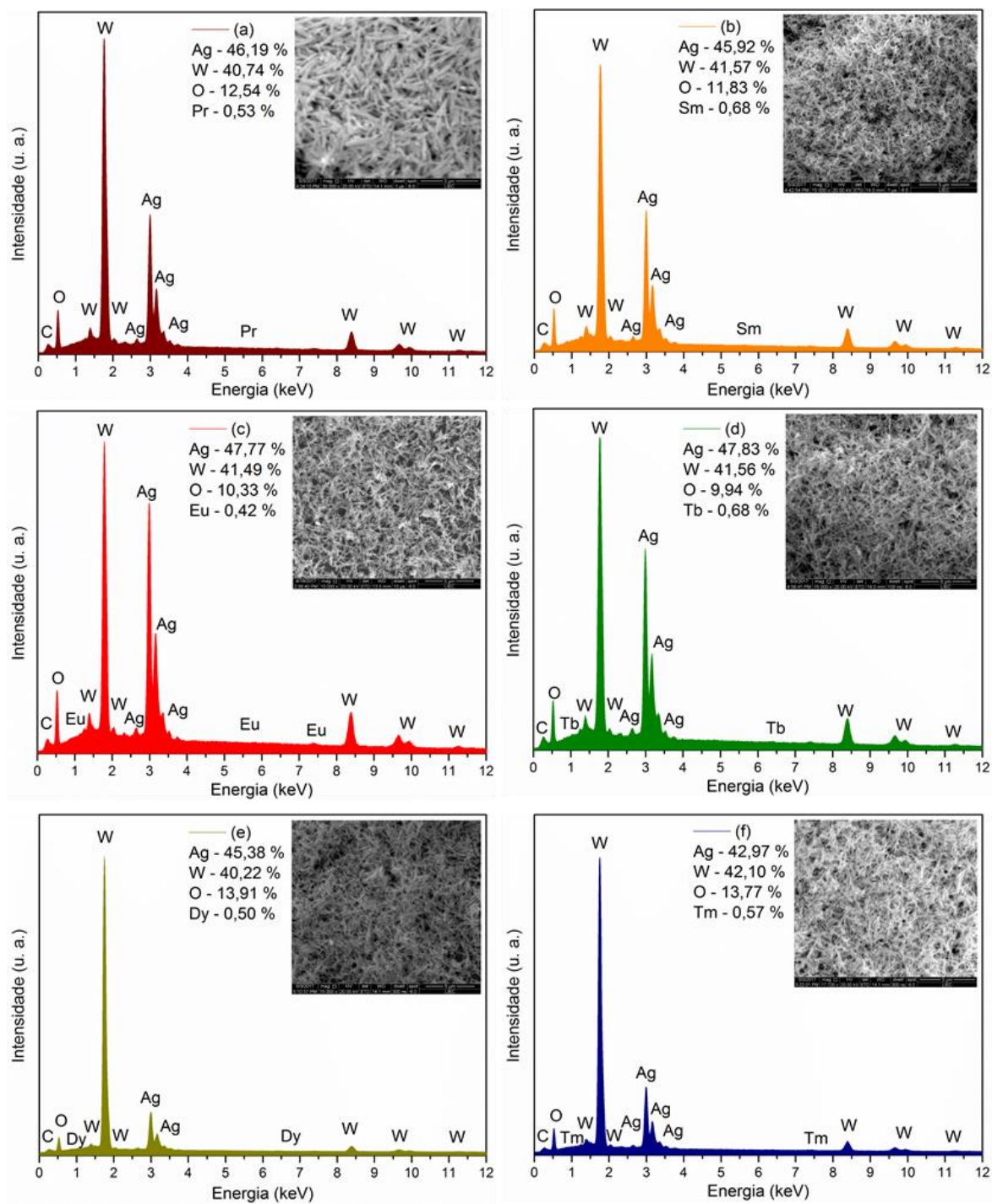


FIGURA 2.4.17 - Espectro EDS das amostras  $\alpha-(Ag_{1.97}TR_{0.01})WO_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

## 2.4.8 - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X

A FIGURA 2.4.18 mostra os espectros *survey* XPS das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . As energias de ligação foram obtidas pela calibração dos espectros através do pico de C 1s em 284,50 eV. Foi possível identificar os elementos principais Ag 3d, W 4f e O 1s, além dos níveis principais dos elementos dopantes Pr 3d, Sm 3d, Eu 3d, Tb 4d, Dy 4d e Tm 4d. Não foram identificados picos referentes a outros elementos, indicando que todas as amostras estão puras. O pico de contaminação C 1s presente em todas as amostras é atribuído ao hidrocarboneto adventício do instrumento.



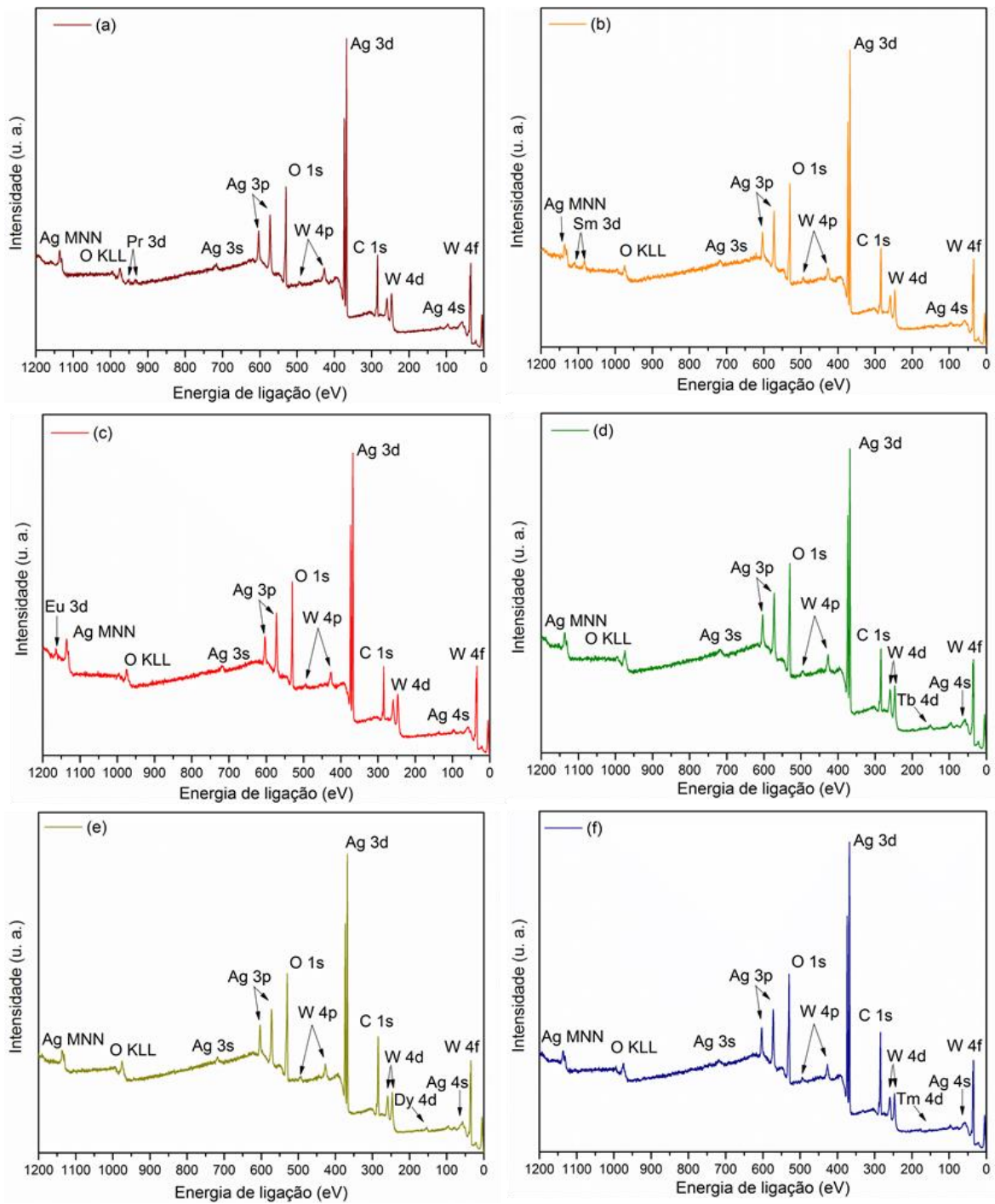


FIGURA 2.4.18 - Espectros *survey* XPS das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

A Composição em %At dos elementos das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> obtidos pelos espectros XPS *survey* estão listados na TABELA 2.4.6. Observa-se novamente que a distribuição dos elementos na superfície das amostras não possui um padrão, e como nestas amostras a quantidade do dopante é a mesma, o fator principal que influenciou na distribuição dos elementos entre *bulk* e superfície é o numero de elétrons 4f das TR, que influencia na ordem estrutural, como observado pela DRX e Raman, e como consequência na disposição dos átomos na superfície.

TABELA 2.4.6 - Composição em %At dos elementos das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97</sub>TR<sub>0,01</sub>)WO<sub>4</sub> obtidos pelos espectros XPS *survey*.

$\alpha$ -(Ag <sub>1,97</sub> TR <sub>0,01</sub> )WO <sub>4</sub>	% At				
	C 1s	Ag 3d	W 4f	O 1s	TR 3d/4d
Pr	38,38	23,82	14,81	22,59	0,40
Sm	41,69	21,57	13,27	23,20	0,27
Eu	35,20	25,82	12,15	25,55	1,27
Tb	36,87	20,30	15,48	26,09	1,26
Dy	43,49	19,45	12,72	23,36	0,98
Tm	44,53	19,44	12,28	23,30	0,46

O espectro de alta resolução da Ag 3d no intervalo de 364–380 eV apresenta dois picos como mostra as FIGURA 2.4.19(a)-(f). Esse espectro foi ajustado com duas componentes de deconvolução conforme discutido no Capítulo 1, confirmando a presença dos íons Ag<sup>+</sup> e da prata metálica (Ag<sup>0</sup>).<sup>141-143</sup>. Enquanto que para as amostras dopadas com íons Eu<sup>3+</sup> a quantidade do dopante influenciou nas componentes, agora, uma vez que a concentração de 1



mol% foi ajustada para esta matriz, não foi possível observar mudanças significativas entre as dopagens com 1mol% de diferentes TR.

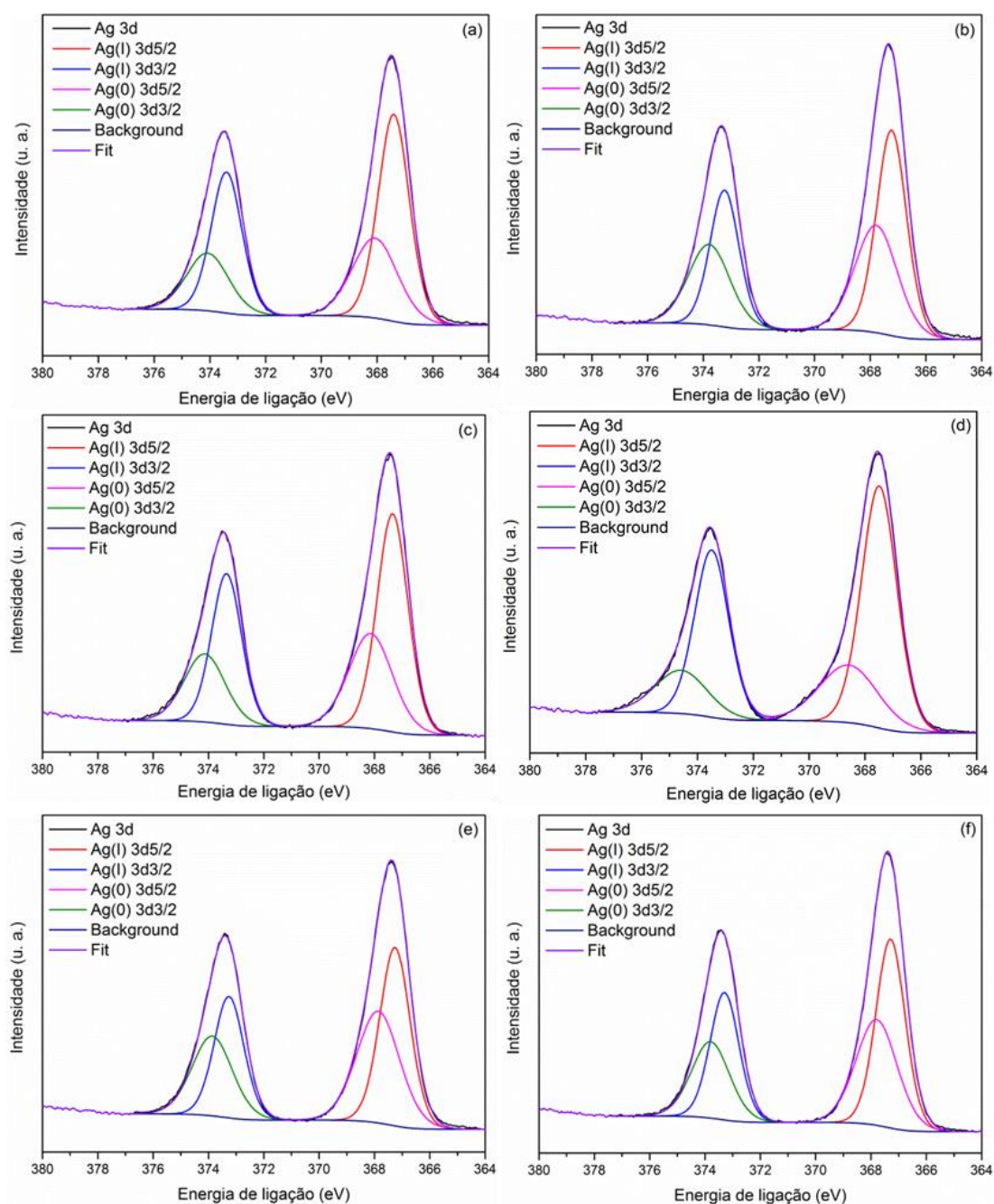


FIGURA 2.4.19 - Espectro de alta resolução XPS Ag 3d das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

O espectro de alta resolução do W 4f no intervalo de 32-40 eV apresenta dois picos como mostrado a FIGURA 2.4.20(a)-(f). De acordo com a discussão do Capítulo 1, essas componentes estão associadas aos estados de oxidação  $W^{6+}$  e  $W^{5+}$ .<sup>31, 33, 141</sup> Pequenas diferenças são observadas entre essas amostras dopadas com diferentes TR, pois os *clusters*  $[WO_6]$  responsáveis pela formação da rede do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  são os mais sensíveis à mudanças estruturais.

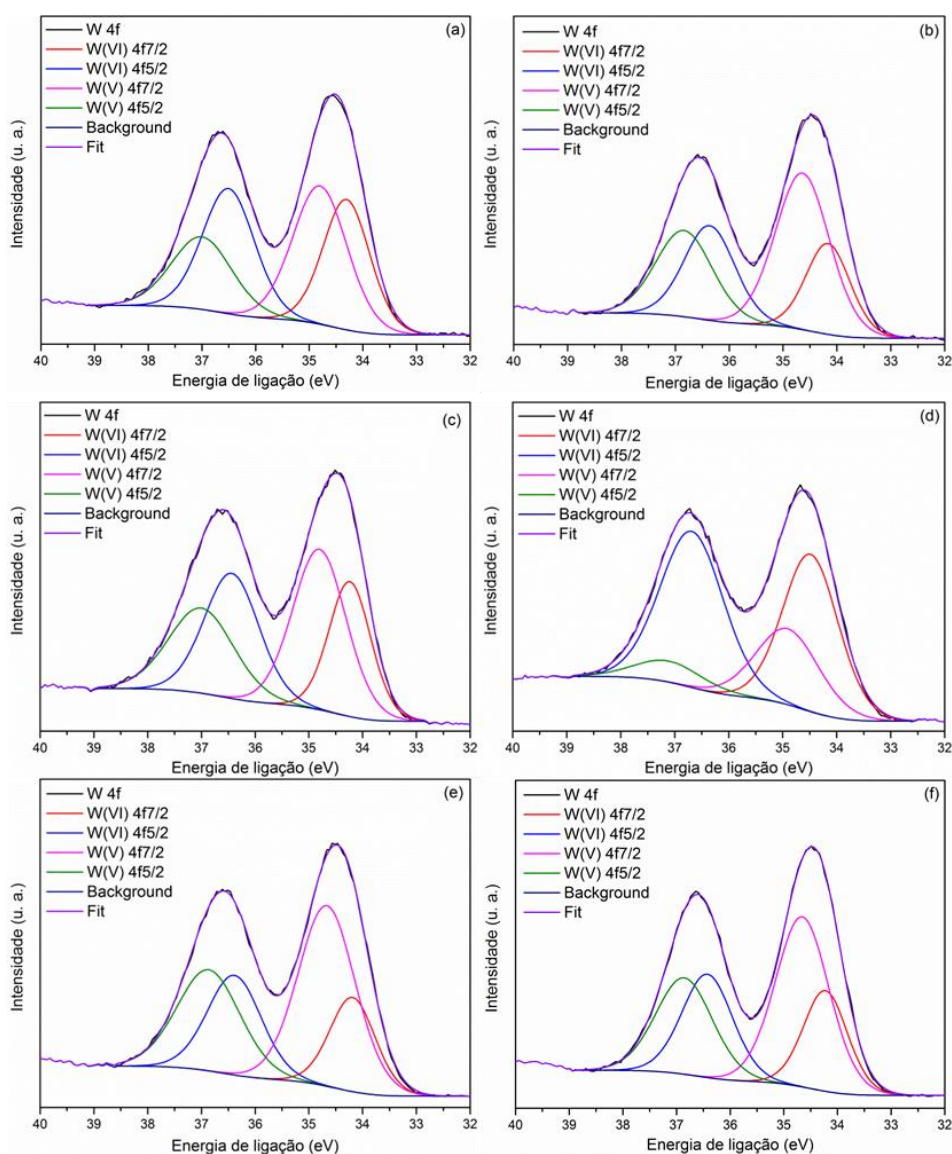


FIGURA 2.4.20 - Espectro de alta resolução XPS W 4f das amostras  $\alpha\text{-}(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

O espectro de alta resolução O 1s no intervalo de 526-537 eV apresenta 3 componentes principais como mostra a FIGURA 2.4.21(a)-(f). Como discutido anteriormente no Capítulo 1, estas componentes localizadas em 529,6; 531,2 e 532,8 eV correspondem a ligação [Ag-O], ligação [W-O] e aos grupos OH das moléculas de água superficiais. Além disso, pode-se observar que para as amostras dopadas com Tb, Dy e Tm, o número de elétrons 4f tem uma influência maior na componente da ligação [W-O], que são os *clusters* formadores de rede e se mostraram mais sensíveis aos íons dopantes mais pesados com maior número de elétrons 4f. <sup>35, 51, 82, 144, 145</sup>

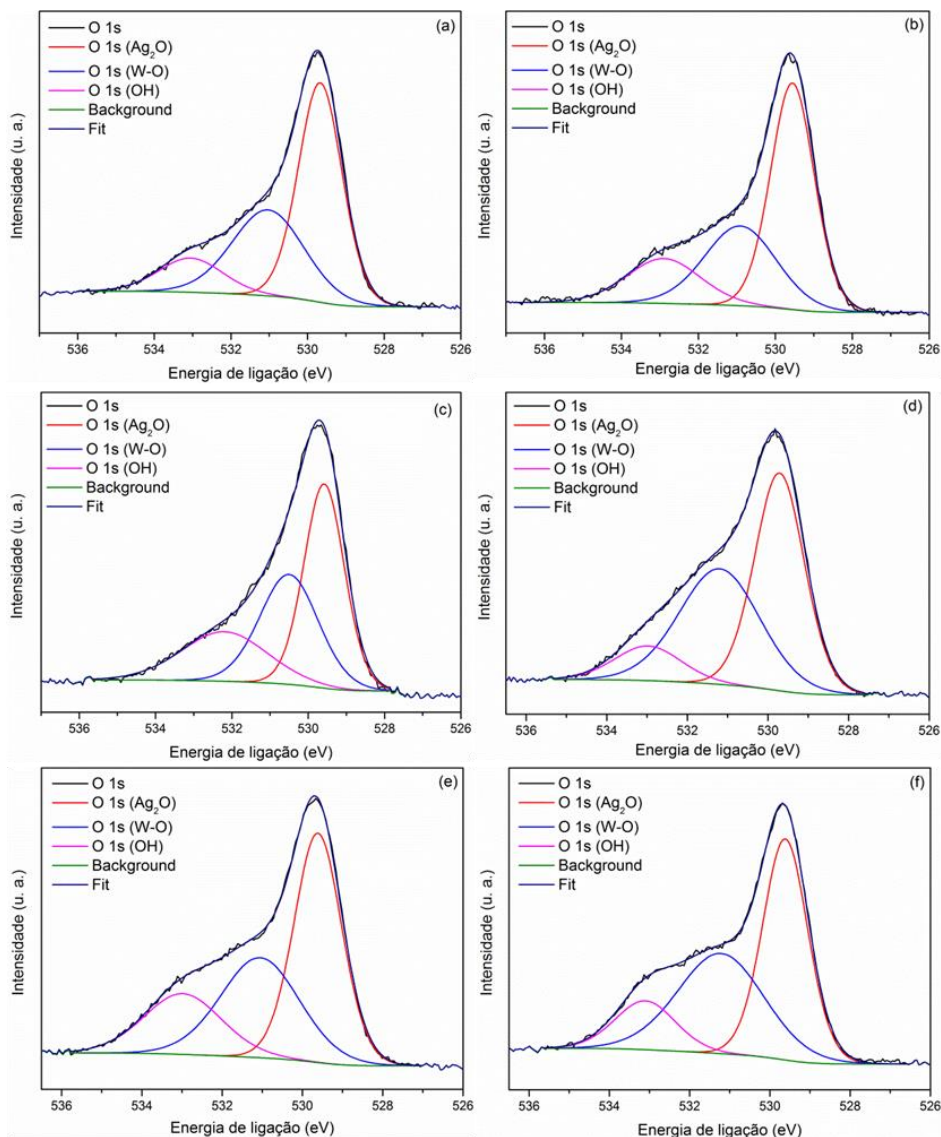


FIGURA 2.4.21 - Espectro de alta resolução XPS O 1s das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97}\text{TR}_{0,01})\text{WO}_4$ . (a) Pr; (b) Sm; (c) Eu; (d) Tb; (e) Dy e (f) Tm.

O espectro de alta resolução do Pr 3d no intervalo de 920–962 eV está mostrado na FIGURA 2.4.22(a). Este espectro apresenta dois picos localizados em 953,3 e 933,3 eV correspondendo aos níveis Pr 3d<sub>3/2</sub> e Pr 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. A diferença de aproximadamente 20 eV está relacionado ao desdobramento spin–órbita dos níveis 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub>, mas não permite concluir sobre o estado de oxidação dos íons Pr ( $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{4+}$ ), uma vez que estes níveis

são observados tanto nos compostos  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  quanto nos  $\text{PrO}_2$ . Por outro lado, a posição da energia de ligação do pico  $3d_{5/2}$  ( $\sim 933$  eV) é esperado para o composto  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ao invés da posição do pico esperado para o composto  $\text{PrO}_2$  ( $\sim 935$  eV). Logo, isto nos permite concluir que a maioria dos íons Praseodímio na amostra esta no estado de oxidação  $\text{Pr}^{3+}$ , ainda que os íons  $\text{Pr}^{4+}$  também possam estar presentes. Além disso, os níveis  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$  apresentam picos satélites em baixas energia de ligação e correspondem ao estado final bem protegido  $4f^3$ .

177

A FIGURA 2.4.22(b) mostra o espectro de alta resolução do Sm 3d no intervalo de 1170–1190 eV. O espectro apresenta um pico localizado em 1083 eV correspondente ao nível  $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ . Outro pico em aproximadamente 1075,4 eV estaria presente caso uma grande parte dos íons Samário estivessem no estado de oxidação  $\text{Sm}^{2+}$ .<sup>178</sup>

O espectro de alta resolução do Eu 3d no intervalo de 1120–1180 eV esta mostrado na FIGURA 2.4.22(c) para efeito de comparação com as outras amostras, e a discussão é a mesma do Capítulo 1.

A FIGURA 2.4.22(d) mostra o espectro de alta resolução do Tb 4d no intervalo de 1120–1180 eV. O espectro apresenta um pico alargado posicionado em aproximadamente 150 eV, indicando o desdobramento multiplete do nível  $4d_{3/2}$ . Este perfil do espectro indica o estado de valência misto dos íons Tb. As linha espectrais no intervalo de 145,4-148,3 eV correspondem aos íons  $\text{Tb}^{3+}$  enquanto as linhas no intervalo de 151,7-154,8 eV correspondem aos íons  $\text{Tb}^{4+}$ .<sup>179</sup>

O espectro de alta resolução do Dy 4d no intervalo de 148–161 eV esta mostrado na FIGURA 2.4.22(e). O espectro do Dy apresenta um perfil complexo devido ao acoplamento do estado final multiplete entre os buracos 4d e os elétrons 4f. Para o caso da dopagem na matriz do Tungstato de prata são



observados dois picos alargados em 153 e 157 eV correspondente ao estado de oxidação  $Dy^{3+}$  e que esta de acordo com o perfil do óxido correspondente  $Dy_2O_3$ .<sup>180, 181</sup>

A FIGURA 2.4.22(f) mostra o espectro de alta resolução do Tm 4d no intervalo de 173–183 eV. O espectro apresenta um pico em 176 eV relacionado ao estado 4d3/2. É observado também um pequeno pico satélite em 179,5 eV que pode ser associado ao efeito de estado final e/ou à co-excitação por transferência de carga devido ao orbital 2p do oxigênio com o orbital 4f da TR.<sup>152, 177</sup>

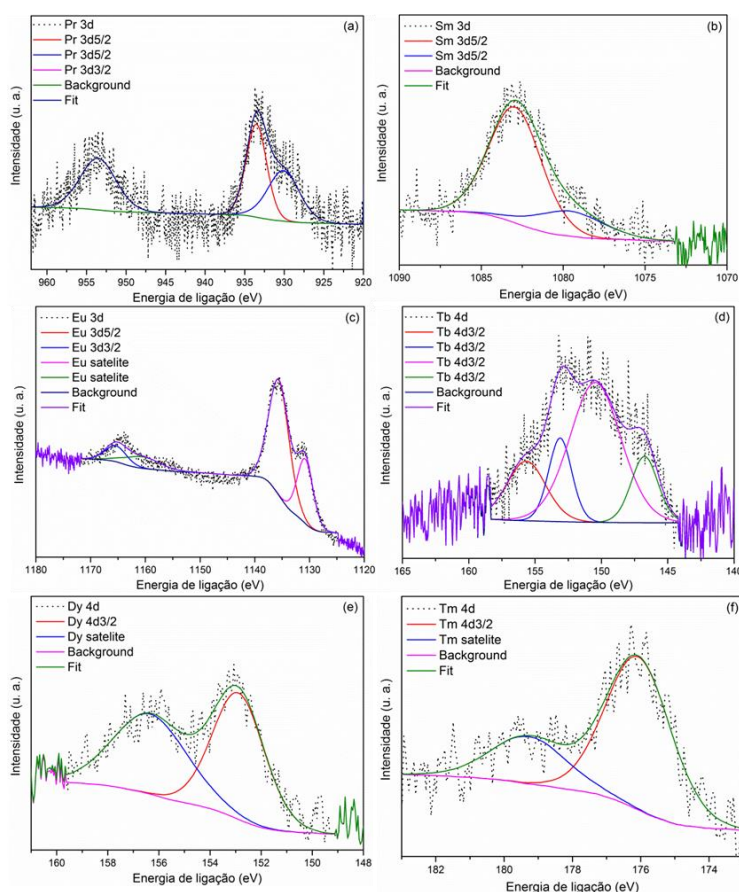


FIGURA 2.4.22 - Espectro de alta resolução dos elementos dopantes das amostras  $\alpha-(Ag_{1,97}TR_{0,01})WO_4$ . (a) Pr 3d; (b) Sm 3d; (c) Eu 3d; (d) Tb 4d; (e) Dy 4d; e (f) Tm 4d.

## 2.5 - Conclusão parcial

A síntese do Tungstato de prata dopado com diferentes íons de TR foi eficiente utilizando o método de CP de usando baixas temperaturas e tempo de processamento. Estes materiais apresentam ordem tanto a longo quanto a curto alcance, confirmada pela DRX e Espectroscopia Raman, respectivamente. O estudo óptico mostrou que os orbitais 4f interferem no *band gap* do material, o que por consequência, interfere nas propriedades fotoluminescentes. A transferência de energia da matriz para os dopantes foi eficiente, verificada pelas bandas características de cada TR bem como a supressão da banda na região do visível da matriz. A propriedade luminescente também foi verificada pelos espectros de excitação característicos de cada TR e com bandas possíveis de excitação, o que gerou espectros de emissão intensos. As imagens MEV confirmou a morfologia de nanobastões com diferentes comprimentos e larguras influenciados pelos diferentes dopantes utilizados. Além disso, apesar da diferença no raio, o fator que mais influenciou as propriedades do Tungstato de prata foi o diferente numero de elétrons 4f de cada TR. Por fim a espectroscopia XPS confirmou a presença de todos os dopantes e sem contaminação das amostras e com mais de um estado de oxidação, o que intensifica o uso destes materiais para aplicação fotoluminescente.

**CAPÍTULO 3 - Estudo estrutural e  
fotoluminescente das amostras  
 $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (y = 0,01; 0,02 e  
0,03)**



### 3.1 - Introdução

A maioria dos materiais dopados com íons TR requer uma quantidade relativamente grande de dopante, que é caro, consome tempo e energia para obter materiais puros e com alta emissão. No entanto, devido principalmente ao preço e a questão ecológica, torna-se necessário reduzir o consumo destes elementos para conseguir uma síntese mais econômica, eficiente e ambientalmente correta. Os íons de metais alcalinos (Li, Na, e K) podem ser usados para codopar amostras com íons TR como alternativa para obter novos fósforos e com luminescência mais intensa. Há vários trabalhos que mostram que estes íons podem agir como compensadores de carga e/ou sensitizadores alterando a banda de transferência de carga da matriz, aumentando a intensidade da emissão do íon TR e melhorando a pureza da cor emitida.<sup>48, 172, 182</sup>

Zhai et al.<sup>163</sup> relatou que a adição de diferentes íons de metais alcalinos provocou pequenas mudanças na estrutura do  $\text{CaMoO}_4$  bem como melhorou a intensidade da emissão do dopante  $\text{Dy}^{3+}$ . Outro trabalho mostrou que a codopagem na matriz  $\text{Sr}_2\text{ZnWO}_6:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+},\text{Li}^+$  além de melhorar a intensidade luminescente, alterou a cor da emissão da região azul para a branca<sup>48</sup>. A adição de  $\text{Na}^+$  no sistema  $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Yb}^{3+}$  levou a menor perturbação/distribuição das simetrias locais dos íons ativadores. Os resultados mostraram que a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação UV melhorou significativamente e, surpreendentemente, reduziu sob excitação no IV próximo<sup>183</sup>. Logo, esta abordagem pode reduzir a quantidade de dopante usada nos fósforos bem como diminuir os defeitos gerados na matriz.

No caso do  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ , há uma redução de defeitos como vacâncias ( $V_{\text{Ag}}''$  ou  $V_{\text{O}}''$ ) ou átomos intersticiais ( $O_i''$ ), que interferem na absorbância de energia da luz de excitação, que conseqüentemente diminui a intensidade

luminescente. Dessa forma, para estudar este efeito na matriz do Tungstato de prata, foi escolhido o íon  $\text{Eu}^{3+}$  por apresentar luminescência bem característica e intensa entre as TR, e dentre os íons de metais alcalinos, o íon  $\text{Li}^+$  foi escolhido como codopante por ser o menor dentre os íons alcalinos, a fim de estudar o efeito estrutural e fotoluminescente das amostras. <sup>100, 163</sup>

## 3.2 - Objetivos

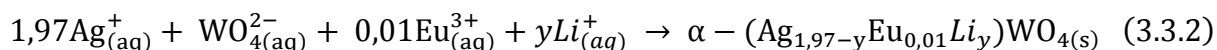
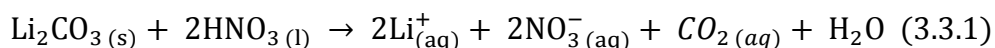
O objetivo deste Capítulo consiste em estudar o efeito do codopante  $\text{Li}^+$  na amostra dopada com 1mol% de  $\text{Eu}^{3+}$ . Os objetivos específicos são:

- i) Sintetizar a fase termodinamicamente estável (fase  $\alpha$ ) do  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  ( $y = 0,01; 0,02$  e  $0,03$ );
- ii) Verificar a influência que o íon  $\text{Li}^+$  tem nas propriedades estruturais, ópticas, fotoluminescentes e morfológicas do  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$ .
- iii) Verificar o efeito da temperatura nas propriedades estruturais e Fotoluminescente da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$ .

### 3.3 - Metodologia

#### 3.3.1 - Síntese dos materiais

Para tal estudo, foi usada a concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  de 0,01 mo%, pois foi a concentração de maior intensidade luminescente dopando a matriz de Tungstato de prata. O procedimento para a síntese foi o mesmo usado para a síntese das outras amostras, sendo que junto com as soluções de  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , foi adicionada quantidade estequiométrica de  $\text{Li}^+$ . A solução de  $\text{Li}^+$  ( $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi preparada pela dissolução do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em solução ácida de  $\text{HNO}_3$  segundo a reação (3.3.1). Após a mistura das soluções contendo íons  $\text{WO}_4^{2-}$  com as soluções contendo íons  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ , ocorre a formação dos materiais codopados de acordo com a reação (3.3.2) abaixo. O restante do procedimento foi idêntico ao feito no Capítulo 1.



#### 3.3.2 - Métodos de caracterização

##### 3.3.2.1 – Difração de raios X

Difração de raios X (DRX) das amostras foram feitas em um difratômetro BRUKER D8 ADVANCE usando fonte de cobre e detector de fita de silício LynxEye™. As medidas foram feitas de 5 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) com passo de  $0,01^\circ$ . Este

detector é um semicondutor sensível a posição. As amostras foram colocadas em um suporte de plástico que rodaram durante a medida para reduzir orientação preferencial. O tempo de análise foi o máximo possível para que diminuísse o ruído de fundo principalmente em baixos ângulos. O difratômetro foi previamente calibrado usando padrão de óxido de alumínio da Bruker e pelo padrão NIST SRM 660a (LaB6). O refinamento foi feito utilizando o software BRUKER TOPAS versão 5.

### **3.3.2.2 – Espectroscopia Raman**

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro HORIBA JOBIN YVON LabRAM HR800. O instrumento possui um laser de He-Ne 20 mW (632.8 nm) polarizado em 500:1 e outro laser de Ar<sup>+</sup> (532.01 nm). Detector CCD refrigerado foi usado para coleta dos sinais na região visível e outro detector refrigerado por nitrogênio líquido para regiões no IV. Espectros de luminescência foram feitos usando laser de HeNe em 532 e 633 nm. As amostras foram colocadas em laminas de silício e levemente pressionadas para obter superfície plana antes de colocadas no microscópio. Após calibração, o laser foi focado na amostra e o modo *multi-window* foi usado para obter os espectros. Os espectros Raman foram coletados de 50 a 1100 cm<sup>-1</sup> enquanto para os espectros de emissão *upconversion* e *downconversion*, de 400 a 900 cm<sup>-1</sup>.

### **3.3.2.3 – Espectroscopia de Fotoluminescência**

Os espectros de emissão e excitação foram feitos no espectrofluorômetro HORIBA YOBIN YVON Flurolog®-3 usando lâmpada de Xenônio de 450 W

como fonte de excitação, sendo os dados coletados pelo *software* FluroEssence. O tempo de vida foi medido com um acessório SPEX1934D com lâmpada pulsada de 150W.

#### **3.3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha).

## 3.4 - Resultados

### 3.4.1 - Difração de raios X

A FIGURA 3.4.1 ilustra os padrões de difração das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y)\text{WO}_4$  sintetizadas pelo método de CP. Todos os picos de difração puderam ser perfeitamente indexados a fase ortorrômbica do  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  (ICSD nº 4165) pertencente ao grupo espacial  $Pn2n$ .<sup>25</sup> Picos relacionados as fases  $\text{Ag}_2\text{O}$  ou  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  não foram identificados bem como fases contendo Li, o que confirma a incorporação uniforme e eficiente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$  na rede cristalina devido a similaridade dos raios iônicos ( $r_{\text{Ag}^+} = 1,22 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1,01 \text{ \AA}$  e  $r_{\text{Li}^+} = 0,92 \text{ \AA}$ ). A diferença de raio iônica obedece a lei de Vegard<sup>184</sup> que estabelece um limite em torno de 15% para se obter uma solubilidade completa entre os íons dopantes e os íons da matriz.<sup>90</sup> Além disso, o tempo e a temperatura de síntese não foram suficientes para reduzir  $\text{Ag}^+$  em  $\text{Ag}^0$  já que não foram observados picos extras referentes à Prata metálica (JCPDS no. 04-0783). Por fim, não houve picos de reflexão da fase  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  indicando a síntese eficiente dos fósforos de  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y)\text{WO}_4$ . Estes resultados confirmam a cristalinidade e a ordem estrutural a longa distância de todas as amostras sem presença de fases secundárias o que contribui para uma melhor eficiência luminescente.

A substituição de íons  $\text{Ag}^+$  por íons  $\text{Eu}^{3+}$  descompensa a carga do sistema devido às vacâncias de  $\text{Ag}^+$  ou íons  $\text{O}^{2-}$  perto dos sítios intersticiais. Logo, a compensação de carga pode ser usada para evitar grandes distorções na rede que em consequência interfere na emissão Fotoluminescente. A codopagem com íons  $\text{Li}^+$  foi usada no balanceamento do sistema, relaxando a rede uma vez

que possui raio iônico menor o que favorecer a melhor inserção dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . A presença do codopante também previne a formação de defeitos no cristal e tensão na rede, o que diminuiria a luminescência do material. É pouco provável a ocupação dos íons  $\text{Li}^+$  nos sítios dos íons  $\text{W}^{6+}$  ( $r = 0,60 \text{ \AA}$ ) devido a maior diferença de raio e de densidade eletrônica.<sup>94, 183, 185, 186</sup>

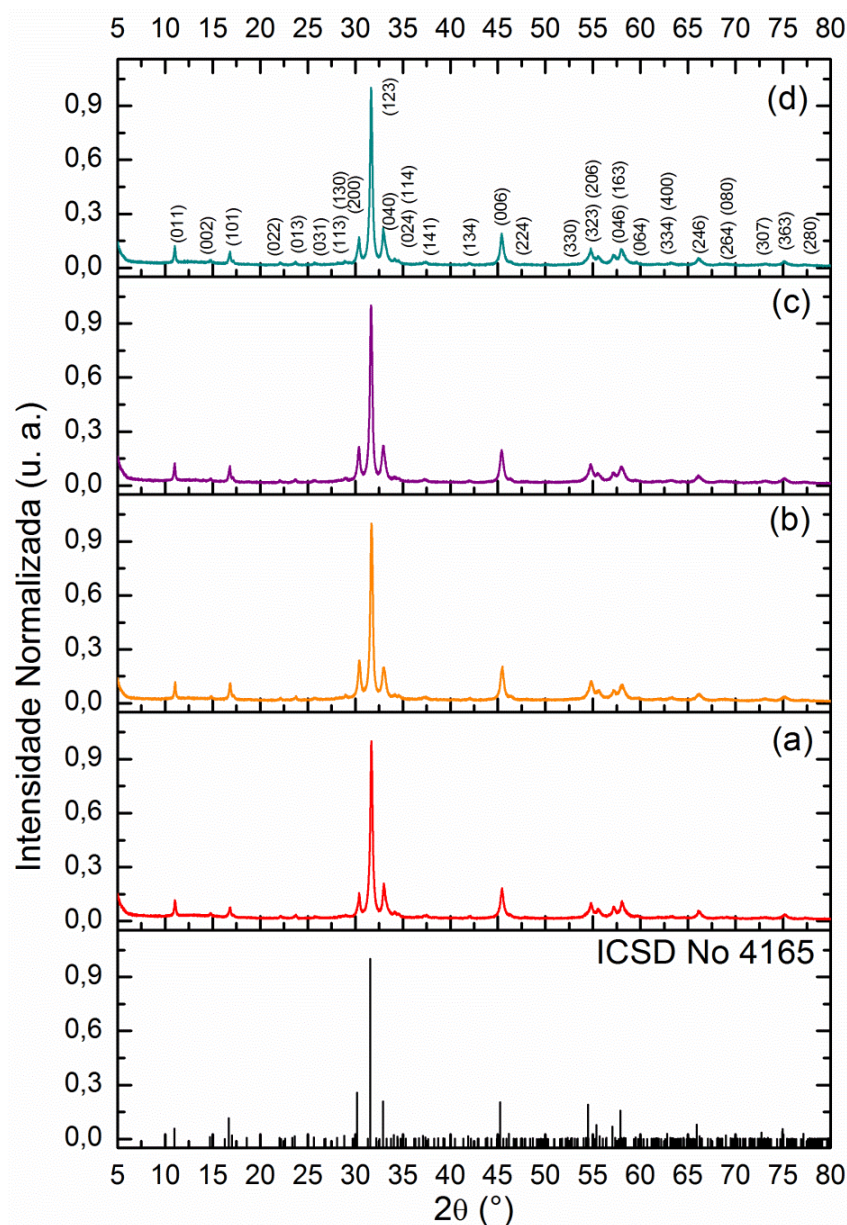


FIGURA 3.4.1 - Difração de raios X das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1.97-y}\text{Eu}_{0.01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$ . (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .



### 3.4.1.1 - Refinamento pelo método de Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi utilizado para identificar as mudanças estruturais devido à codopagem das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub>. Nesta análise, os parâmetros refinados foram os mesmos usados para as amostras do Capítulo 1. Nas FIGURAS 3.4.2(a)-(d) estão ilustrados os refinamentos Rietveld para os padrões observados *versus* os padrões calculados das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> sintetizadas pelo método de CP a 90 °C por 30 minutos.

Os dados de refinamento estrutural das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> confirmaram a estrutura ortorrômbica com grupo espacial de simetria *Pn2n*. Os parâmetros de rede experimentais, volume de célula e parâmetros estatísticos de qualidade estão mostrados na TABELA 3.4.1. Os dados apresentam pequenos desvios nos parâmetros estatísticos (*weighted profile R-factor* ( $R_{wp}$ ), *residual of least-squares refinement* ( $R_p$ ) e *reflection intensity-based R-factors* ( $R_{Bragg}$ )) o que sugere que os resultados são confiáveis e com bons resultados numéricos. Estes resultados foram obtidos mantendo-se a ocupação do W<sup>6+</sup> fixo em 1 enquanto a ocupação do Eu<sup>3+</sup> e Li<sup>+</sup> foram compartilhadas com a ocupação do sítio Ag<sup>+</sup>. O volume de célula unitária e tamanho de cristalito mostraram poucas diferenças entre as amostras. Apesar do raio iônico similar, os íons Eu<sup>3+</sup> possuem maior densidade eletrônica que os íons Li<sup>+</sup>. Esta diferença causa alterações nos *clusters* [AgOn] (n = 2, 4, 6 e 7) contribuindo para essas pequenas diferenças observadas na estrutura ortorrômbica. Além disso, a substituição de íons Ag<sup>+</sup> por íons Eu<sup>3+</sup> e Li<sup>+</sup> pode causar formação ou redução de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações, tensões e deformações na rede cristalina) que também contribuem para as mudanças observadas. Na TABELA 3.4.1 também se

encontra os dados de refinamento para a amostra  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  para efeito de comparação.

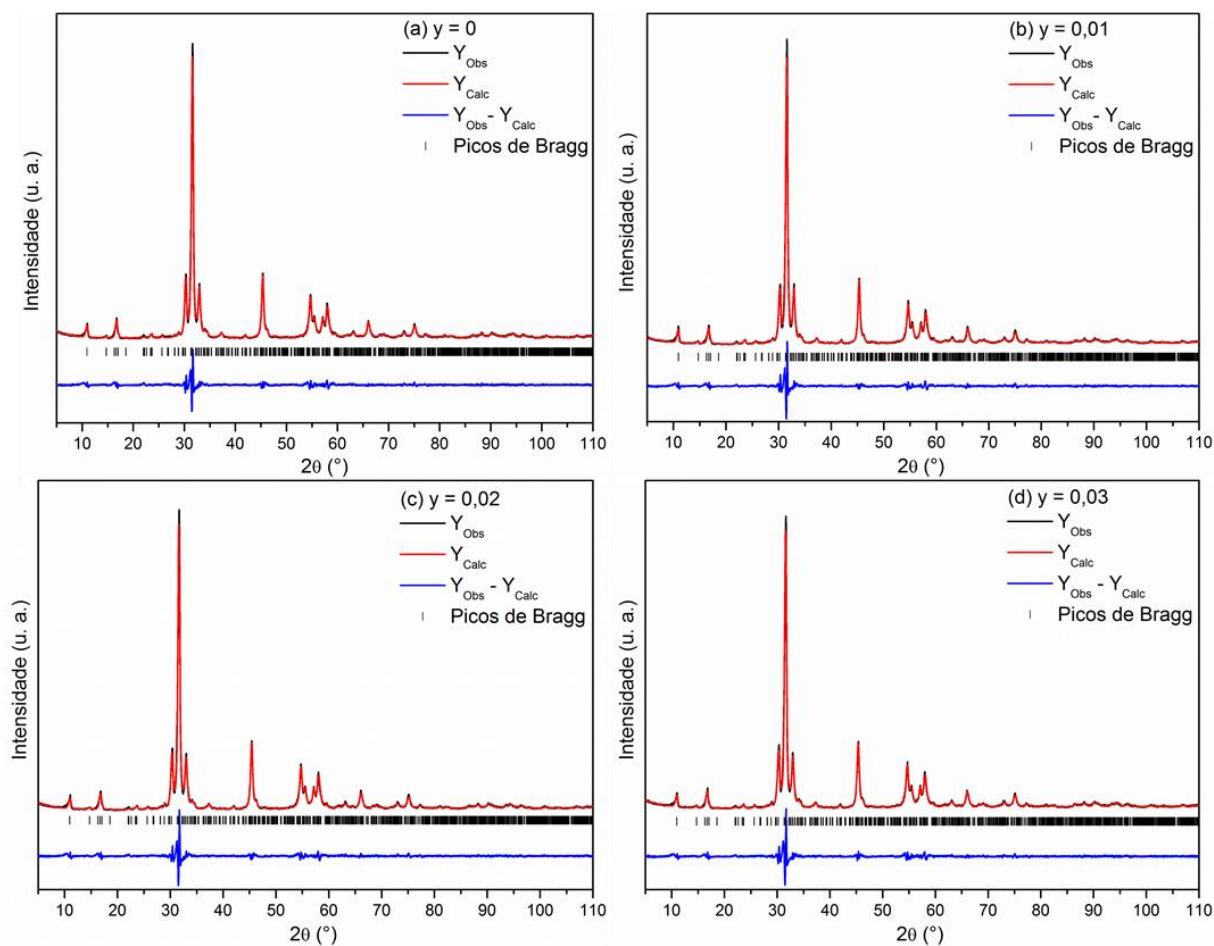


FIGURA 3.4.2 - Refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y)\text{WO}_4$ . (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .

TABELA 3.4.1 - Parâmetros de rede, volume de célula e parâmetros estatísticos de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub>.

Fórmula refinada $\alpha$ -(Ag <sub>1,97-y</sub> Eu <sub>0,01</sub> Li <sub>y</sub> )WO <sub>4</sub>	Parâmetros de rede (Å)			Volume Célula (Å <sup>3</sup> )	$\chi^2$	R <sub>Bragg</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)	Tamanho cristalito (nm)
	a	b	c						
x = y = 0 [ <sup>158</sup> ]	10,8834(5)	12,0378(6)	5,90717(30)	773,91(4)	2,30	2,39	10,99	8,65	28,692
y = 0	10,8679(5)	12,0280(6)	5,90062(27)	771,33(4)	1,86	2,18	9,19	7,27	22,842
y = 0,01	10,880	12,020	5,892	770,64(4)	2,14	3,04	12,03	9,31	22,385
y = 0,02	10,880	12,020	5,894	770,87(6)	2,78	2,77	10,85	8,35	60,224
y = 0,03	10,872	12,020	5,895	770,53(9)	2,55	2,46	11,63	9,01	22,039

A cristalinidade das amostras foi avaliada pelo tamanho de cristalito, que também está mostrada na TABELA 3.4.1. Geralmente, quanto maior a cristalinidade, maior o tamanho do cristalito. A princípio, observa-se que a amostra pura possui tamanho de cristalito um pouco maior comparada às outras amostras. A exceção ocorre para a amostra  $\alpha$ -(Ag<sub>1,95</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>0,02</sub>)WO<sub>4</sub> que apresenta o maior tamanho (quase 3 vezes maior) devido a ótima concentração do codopante. Este valor reflete a redução nos sítios defeituosos onde os elétrons fotoexcitados são consumidos sem contribuir para a luminescência. Sabe-se que a criação de vacâncias de Prata afeta a cristalinidade e conseqüentemente a eficiência luminescente. A alta concentração de Eu<sup>3+</sup> favorece a criação deste tipo de vacâncias devido à redução da simetria no sítio de Eu<sup>3+</sup> quando dopado nos sítios de Ag<sup>+</sup>.<sup>128</sup>

### 3.4.1.2 - Representação da Célula Unitária

A representação da célula unitária da amostra  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,95}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_{0,02})\text{WO}_4$  esta ilustrada na FIGURA 3.4.3. Esta representação foi modelada pelo programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) <sup>101, 102</sup> (3.3.8 para versão Windows<sup>®</sup> de 64-bit), usando os parâmetros de rede e as posições atômicas obtidas pelos dados de refinamento apresentados na TABELA 3.4.1. Para as amostras codopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ , espera-se que estes íons estejam localizados nos *clusters*  $[\text{AgO}_7]$  e  $[\text{AgO}_2]$ , respectivamente. Estas substituições são possíveis devido à similaridade no numero de coordenação, tamanho e densidade eletrônica do dopante  $\text{Eu}^{3+}$  com os átomos Ag1 e Ag2, e do dopante  $\text{Li}^+$  com o átomo Ag6.

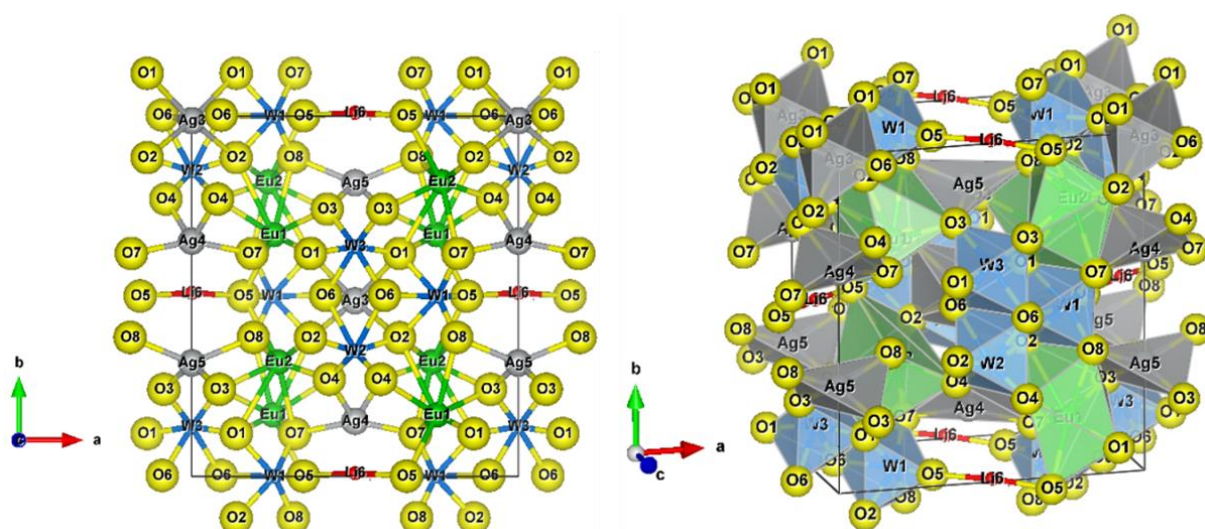


FIGURA 3.4.3 - Representação da célula unitária da amostra  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,95}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_{0,02})\text{WO}_4$ .

### 3.4.2 - Espectroscopia Raman

As FIGURAS 3.4.4 e 3.4.5 mostram os espectros Raman a temperatura ambiente das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (y = 0; 0,01; 0,02 e 0,03) excitadas em 532 e 633 nm, respectivamente. Os modos Raman observados são os mesmos que estão listados na TABELA 1.4.3, com alguns pequenos desvios. Os modos Raman para a amostra dopada com 0,02 mol de Li<sup>+</sup> são mais intensos e definidos quando excitados em 532 nm. Isto ocorreu devido ao raio menor do íon Li<sup>+</sup> com relação aos íons Ag<sup>+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, permitindo maior relaxamento da rede. Outro fator é a formação de novos *clusters* [Li-W-O] e [Eu-W-O] de energia e comprimento de ligação diferentes, devido às massas e configurações diferentes dos átomos. Estes resultados mostram que os íons Li<sup>+</sup> diminuíram a tensão do material resultando em modos Raman mais definidos, sendo que para as outras concentrações de Li<sup>+</sup> o desbalanço de carga é o principal fator responsável pela desestabilização da rede e menor definição dos modos Raman. Quando as amostras são excitadas em 633nm, não foi possível observar diferenças entre os modos Raman uma vez que a energia desse laser é menor. <sup>106-108</sup>

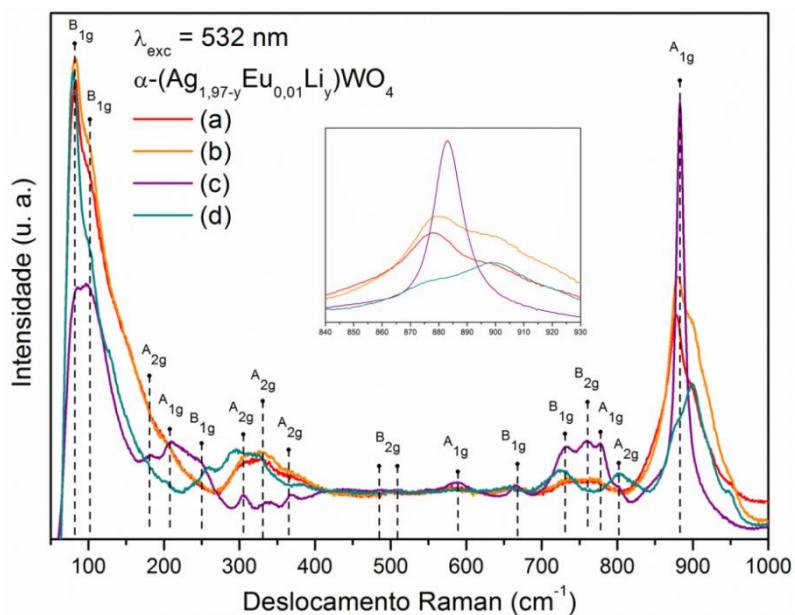


FIGURA 3.4.4 - Espectros Raman das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  excitadas em 532 nm. *Inset*: Ampliação da região em 881  $\text{cm}^{-1}$ . (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .

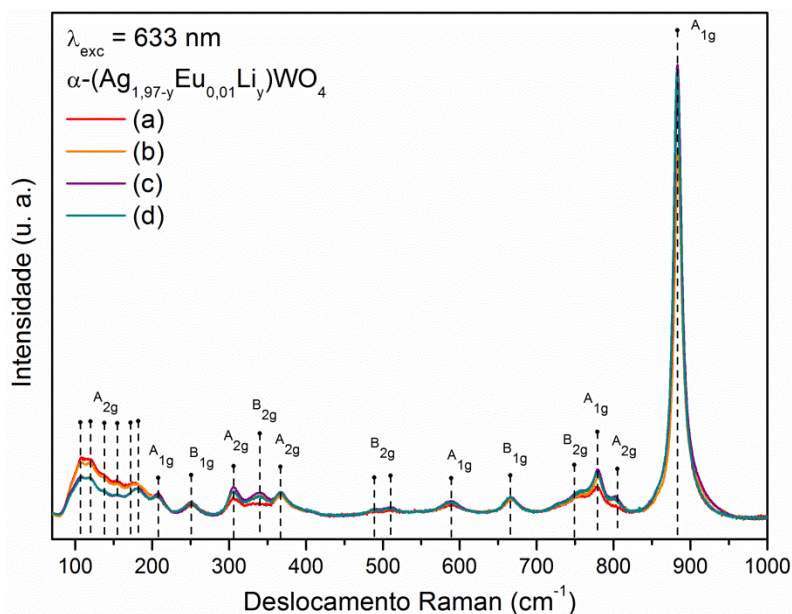


FIGURA 3.4.5 - Espectros Raman das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  excitadas em 633 nm. (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .

As FIGURAS 3.4.6 e 3.4.7 mostram os espectros Fotoluminescente-Raman (FL-Raman) anti-Stokes e Stokes das amostras  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y)\text{WO}_4$  ( $y = 0; 0,01; 0,02$  e  $0,03$ ) excitadas em 532 e 633 nm, respectivamente. Os modos Raman típicos do  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  podem ser vistos tanto do lado anti-Stokes quanto do lado Stokes dos espectros. Não ha um *gap* de energia entre os níveis fundamental e excitado do  $\text{Eu}^{3+}$  que seja similar à energia do fóton de 532 nm, o que significa que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  não podem ser diretamente excitados por este laser. No entanto, os estados  $^7\text{F}_J$  podem ser populados termicamente a temperatura ambiente. Quando a soma da energia termal junto com a energia de um fóton incidente é igual ao *gap* de energia da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , ocorre excitação dos elétrons que serão responsáveis pelas emissões Stokes. Além disso, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem absorver outro fóton incidente e ficar em estados de energia maiores (Processo de absorção para Estados excitados), que será então responsável pelas emissões anti-Stokes. Logo, é possível identificar picos característicos das transições dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em 580, 591, 616, 652 e 702 nm, relacionados às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , respectivamente. <sup>187</sup>

Estas transições são bem mais intensas e definidas para a amostra  $\alpha$ - $(\text{Ag}_{1,95}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_{0,02})\text{WO}_4$  (foi utilizado filtro de 0,1%). Estes picos mais intensos ocorrem devido esta concentração de íons  $\text{Li}^+$  permitir a relaxação da rede fazendo com que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estejam localizados nos sítios da prata e evitando trocas de energia não radiativa entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , o que desfavoreceria a intensidade luminescente. <sup>188</sup> A presença de multipletos no espectro de emissão está relacionada aos componentes Stark ( $2J + 1$ ) devido ao desdobramento da degenerescência do termo J. <sup>77, 189, 190</sup>



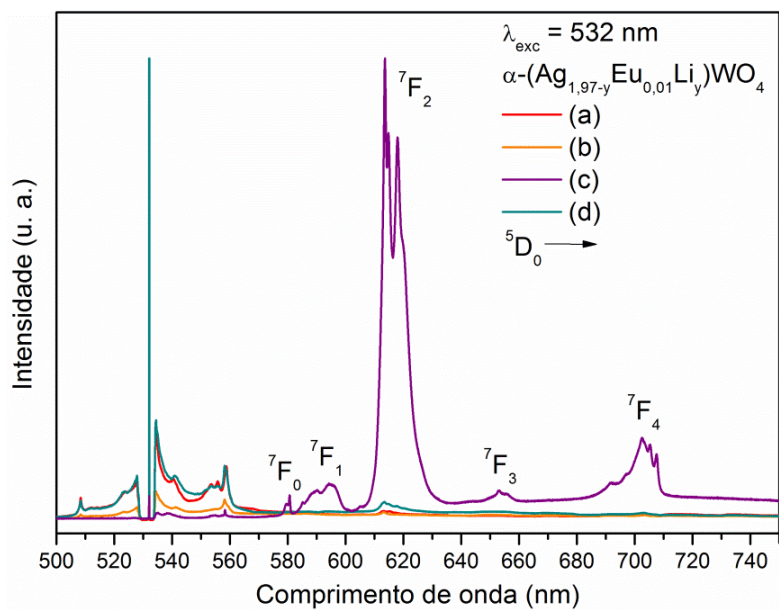


FIGURA 3.4.6 - Espectros FL-Raman das amostras  $\alpha-(\text{Ag}_{1.97-y}\text{Eu}_{0.01}\text{Li}_y)\text{WO}_4$  excitadas em 532 nm. (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .

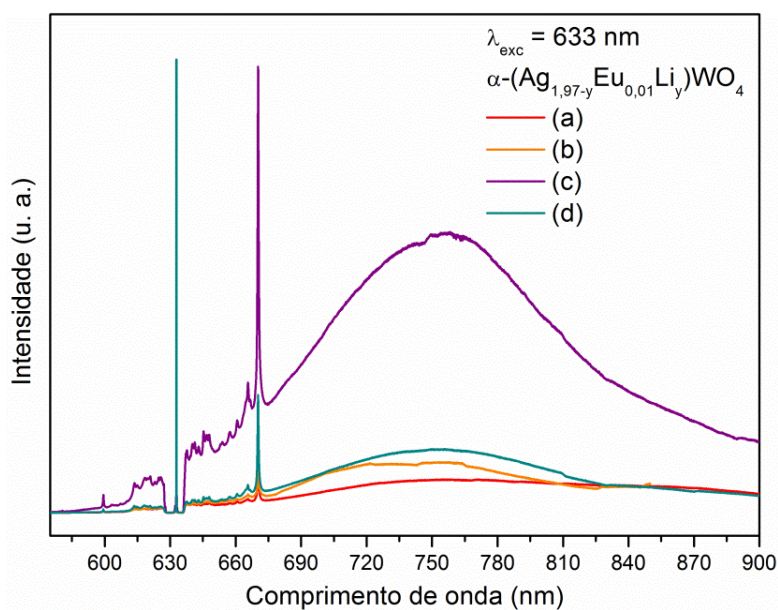


FIGURA 3.4.7 - Espectros FL-Raman das amostras  $\alpha-(\text{Ag}_{1.97-y}\text{Eu}_{0.01}\text{Li}_y)\text{WO}_4$  excitadas em 633 nm. (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .



Os espectros Raman dependentes da temperatura da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$  excitada em 633 nm e da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,95}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_{0,02})\text{WO}_4$  excitada em 532 nm estão mostradas nas FIGURAS 3.4.8 e 3.4.9, respectivamente. Estes espectros mostram que conforme diminui a temperatura, há um aumento na intensidade e definição dos modos Raman. Este comportamento ocorre, pois em baixas temperaturas diminui as perdas de energia com vibrações da rede, melhorando a eficiência da energia absorvida pela amostra para as vibrações das ligações.

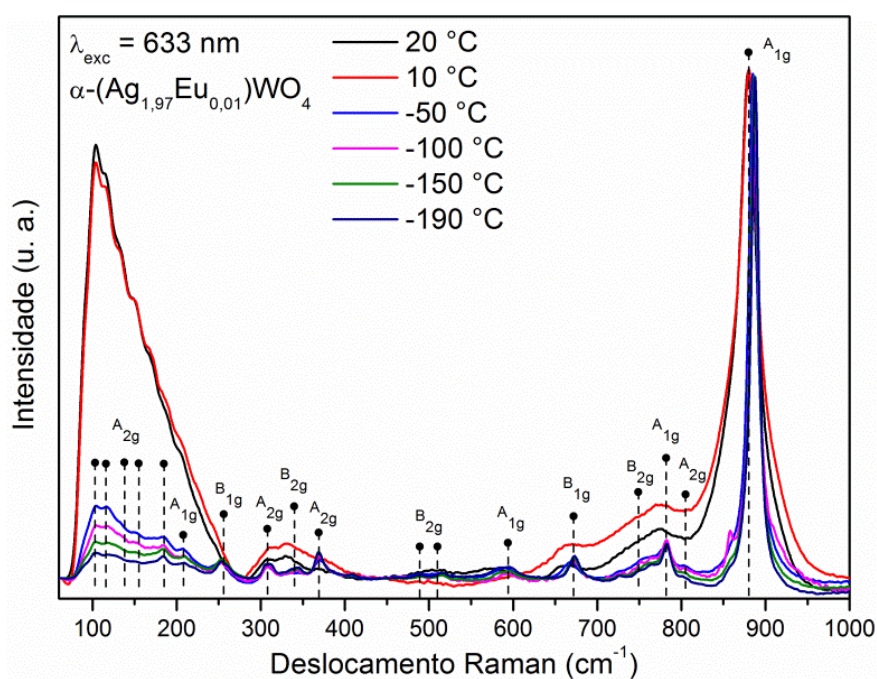


FIGURA 3.4.8 - Espectros Raman dependente da temperatura da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01})\text{WO}_4$  excitada em 633 nm.

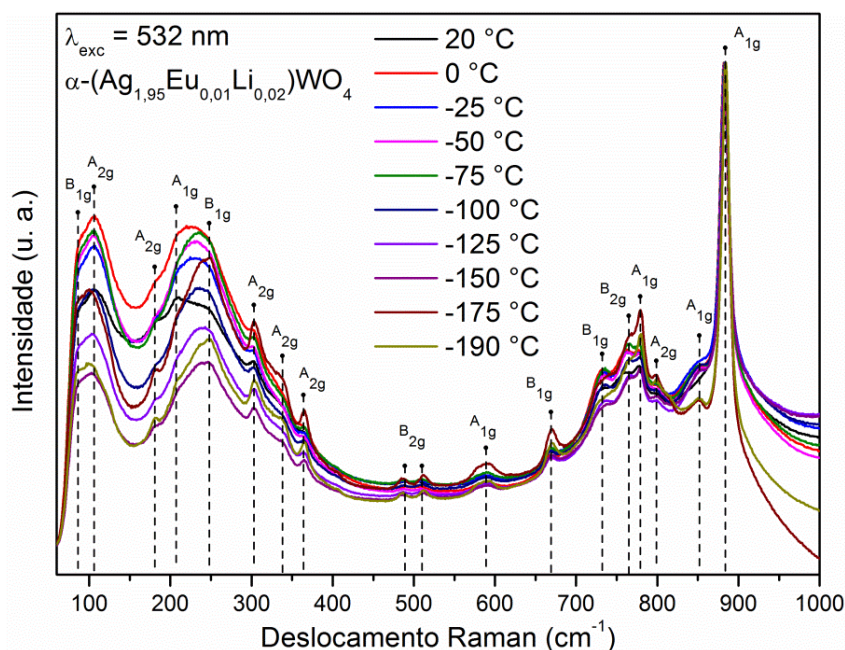


FIGURA 3.4.9 - Espectros Raman dependente da temperatura da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,95}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_{0,02}\text{)WO}_4$  excitada em 532 nm.

Os espectros de FL-Raman Stokes e anti-Stokes dependentes da temperatura da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01}\text{)WO}_4$  excitada em 633 nm está mostrado na FIGURA 3.4.10. Os espectros mostram que a intensidade de todas as linhas de luminescência anti-Stokes e Stokes são dependentes da temperatura, sendo que a intensidade das bandas referente às transições f-f dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  são mais intensas em temperaturas mais elevadas. Isso ocorre porque a temperatura causa ocupação dos níveis  ${}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$ ,  ${}^7\text{F}_3$  e  ${}^7\text{F}_4$  por íons  $\text{Eu}^{3+}$  termicamente excitados. Estes níveis são energeticamente próximos do nível fundamental  ${}^7\text{F}_0$ , logo, o fóton incidente do equipamento pode estimular os elétrons dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  termicamente excitados nestes níveis para o nível  ${}^5\text{D}_0$ . Além disso, um pequeno número de moléculas são esperadas estar presentes nos estados vibracionais excitados contribuindo para este efeito.<sup>187</sup>

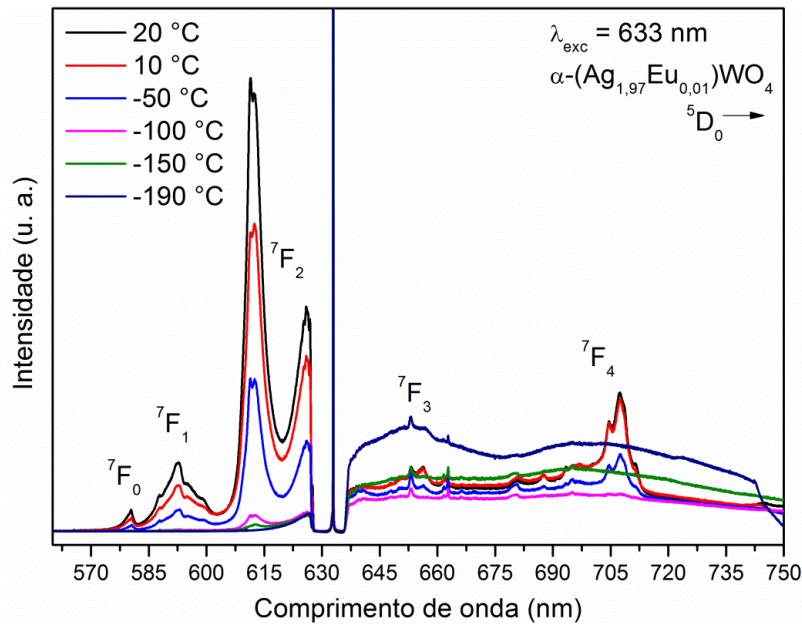


FIGURA 3.4.10 - Espectros FL-Raman dependente da temperatura da amostra  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97}\text{Eu}_{0,01}\text{)WO}_4$  excitada em 633 nm.

### 3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A FIGURA 3.4.11 (a)-(e) mostra as micrografias MEV das amostras usando ampliação de 10 kx. Pode-se observar limites claros entre as partículas indicando que não há grande agregação ou adesão entre elas. Além disso, as partículas tem tamanho e forma semelhantes, sendo a maioria nanobastões hexagonais de superfície lisa com comprimento médio de 1  $\mu\text{m}$  e largura média de 100 nm.

Foi possível observar mudança no formato das faces, sendo que os bastões tendem a deixar de ser hexagonal e passam a ser quadrados ou arredondados como mostra os *inset* da FIGURA 3.4.11. Isso ocorre devido às mudanças nas propriedades covalentes, diferentes raios e novos tipos de orbitais que modificam a energia superficial durante o processo de formação, alterando, portanto, a morfologia dos materiais.<sup>191</sup>

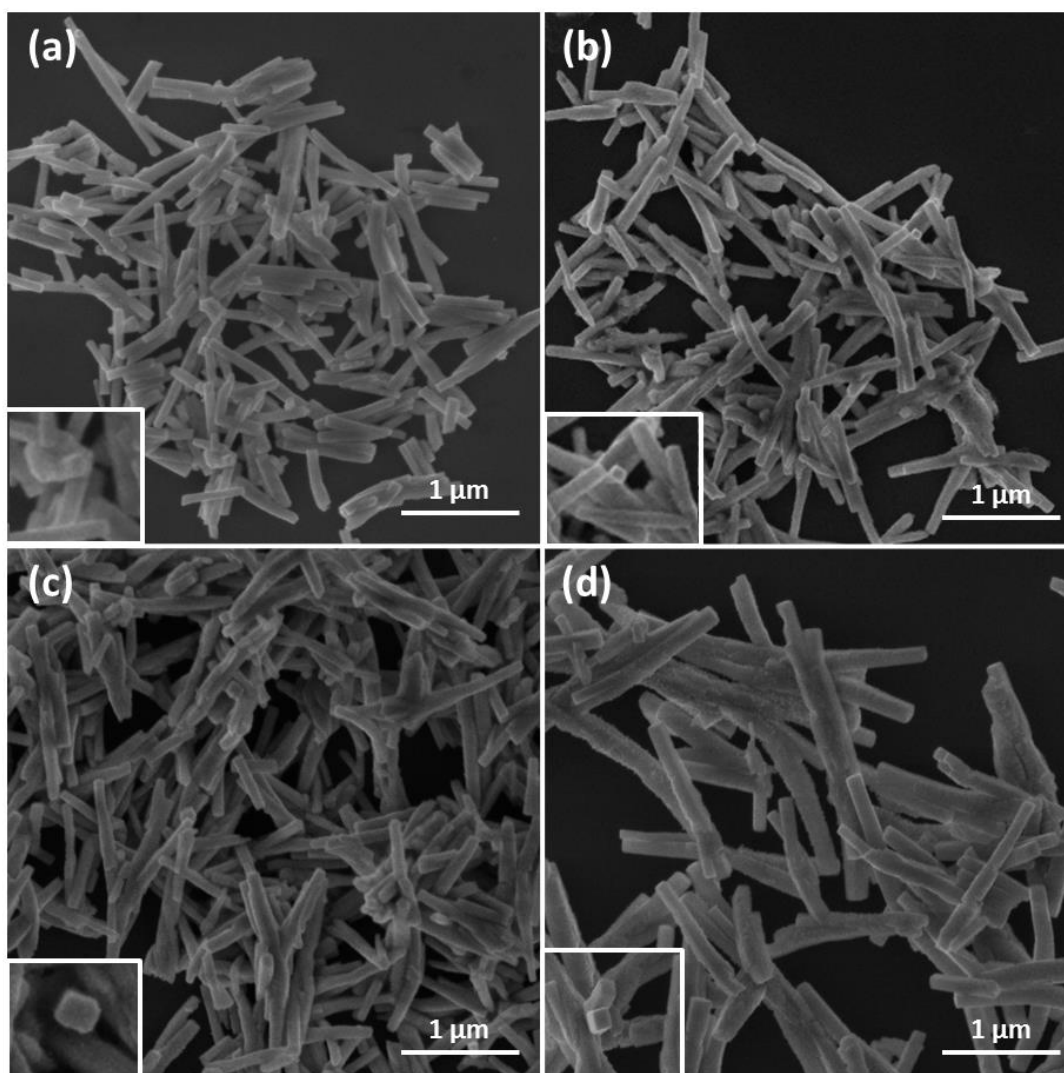


FIGURA 3.4.11 - Micrografias MEV das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub>. (a) y = 0; (b) y = 0,01; (c) y = 0,02 e (d) y = 0,03.

### 3.4.4 - Propriedades Fotoluminescentes

A FIGURA 3.4.12 mostra os espectros de excitação das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> monitorando a emissão em 616 nm referente a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  à temperatura ambiente. Estes espectros contem uma banda larga no intervalo de 320 a 400 nm, com máximo em 400 nm devido à banda referente



aos *clusters* [WO<sub>6</sub>].<sup>70</sup> Esta banda se torna um pouco mais estreita quando dopada com os íons Li<sup>+</sup> indicando melhor organização da rede e mudanças no campo cristalino ao redor destes *clusters*.<sup>163</sup> Como não houve deslocamento desta banda, isto é uma evidência da incorporação dos dopantes com raios iônicos similares entre si e os íons Ag<sup>+</sup>, estando estes resultados de acordo com os resultados de DRX.

Pode-se observar também transições f-f dos íons Eu<sup>3+</sup> com 7 bandas de absorção principais em 349, 380, 393, 410, 464, 480 e 532 nm, referentes as transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_{7,8}$ ,  ${}^5G_J$ ;  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ,  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$  e  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  respectivamente. A codopagem com íons Li<sup>+</sup> permitiu uma melhor definição e intensidade dos picos para as amostras dopadas com 1 e 2 mol%Li<sup>+</sup>. Além disso, a posição dos picos de excitação não apresentou mudanças, pois os elétrons 4f são protegidos pelos elétrons externos 5s<sup>2</sup>, 5p<sup>6</sup> e a variação do campo cristalino tem pouco efeito nas transições eletrônicas 4f. Estes resultados reforçam o uso dos diodos de luz azul, LEDs na região UV, UV próximo e UVB como fontes de excitação para emissão vermelha dos íons Eu<sup>3+</sup>.<sup>61, 139, 174, 186, 192,</sup>

193

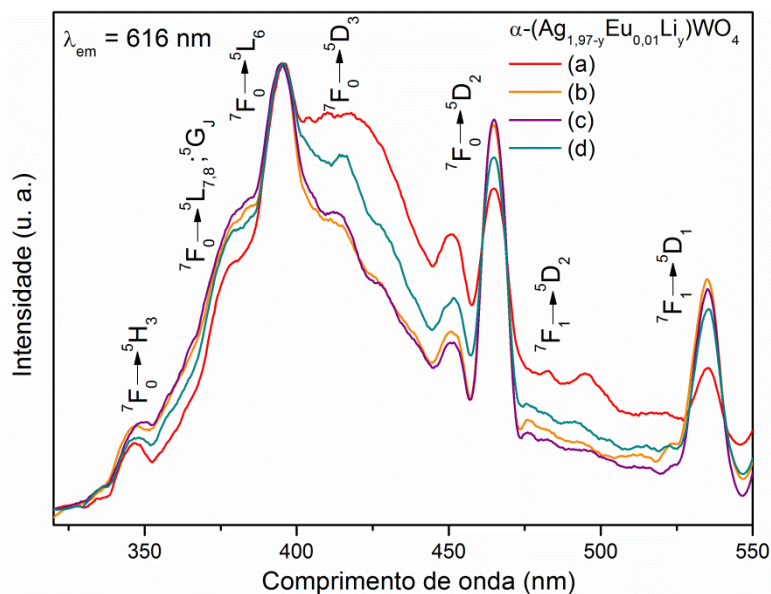


FIGURA 3.4.12 - Espectros de excitação das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> monitorado em 616 nm. (a) y = 0; (b) y = 0,01; (c) y = 0,02 e (d) y = 0,03.

A FIGURA 3.4.13 ilustra os espectros de emissão das amostras  $\alpha$ -(Ag<sub>1,97-y</sub>Eu<sub>0,01</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> excitadas em 393 nm e 464 nm. Os espectros excitados em 393 nm possuem alargamento abaixo de 600 nm correspondente a transição do grupo Tungstato. Pode observar também a presença do pico em 535 nm devido a transição  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ . Para ambos comprimentos de onda de excitação, há quatro picos de emissão principais em 593, 616, 651 e 701 nm, correspondentes as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J = 0, 1, 2, 3 e 4) do íon Eu<sup>3+</sup>, respectivamente.

É possível ver uma melhora na definição e intensidade dos picos para a amostra com 0,02 mol de Li<sup>+</sup>. Este comportamento pode ser explicado, pois os íons Li<sup>+</sup> podem difundir facilmente na rede devido seu raio menor e carga igual dos íons Ag<sup>+</sup>, permitindo uma transferência radiativa mais eficiente entre os íons Eu<sup>3+</sup>.<sup>48</sup> Esta quantidade de codopante foi a que apresentou melhor compensação de carga o que contribuiu para a redução dos defeitos da rede e consequentemente as distorções ao redor dos íons Eu<sup>3+</sup>, como visto na DRX.<sup>188</sup>

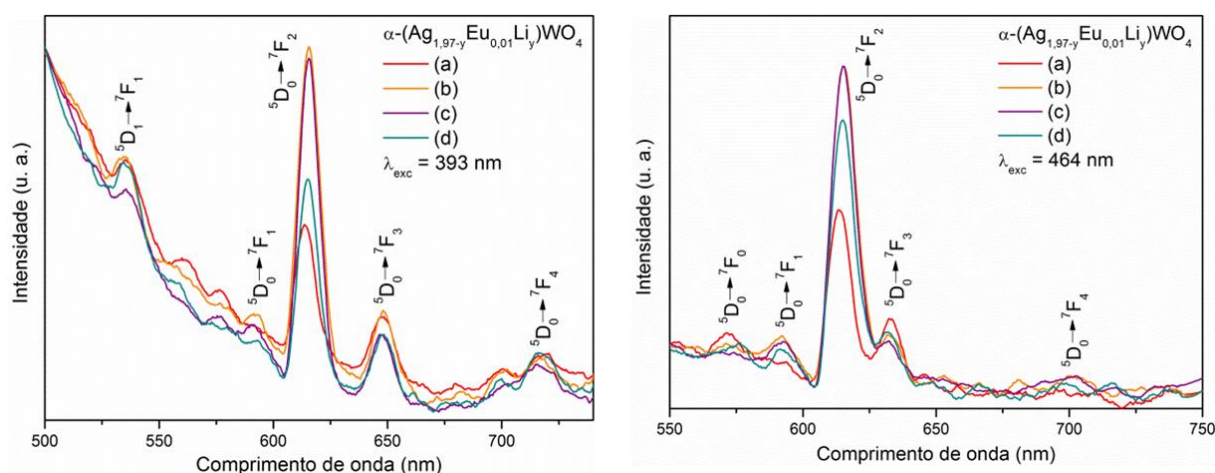


FIGURA 3.4.13 - Espectros de emissão das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  excitada em 393 nm e 464 nm. (a)  $y = 0$ ; (b)  $y = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$  e (d)  $y = 0,03$ .

### 3.4.5 - Tempo de vida

A FIGURAS 3.4.14(a) e (b) mostram as curvas de decaimento FL das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  usando comprimento de onda de excitação em 393 e 464 nm, respectivamente. As medidas de tempo de vida forma medidas a temperatura ambiente e puderam ser bem ajustadas a uma função exponencial de primeira ordem segundo a Equação 1.4.12.

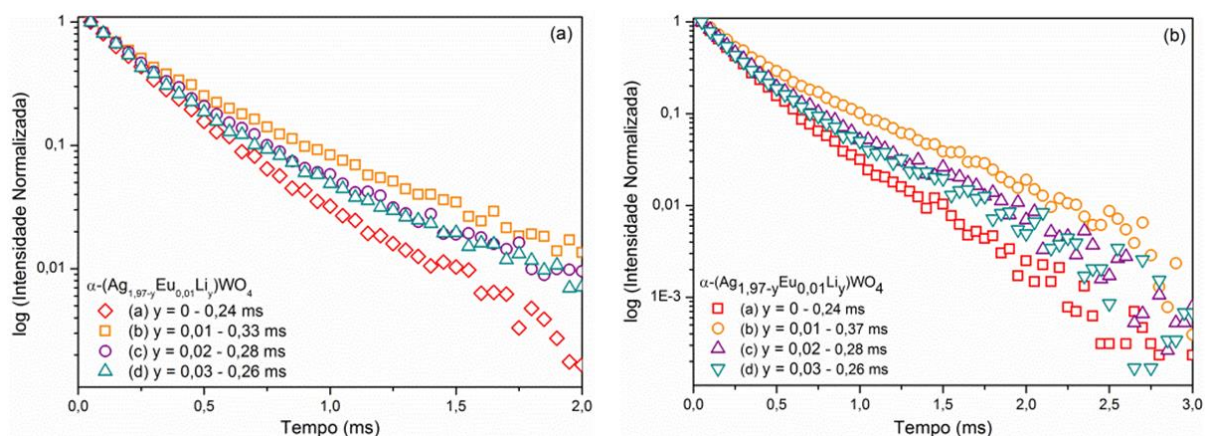


FIGURA 3.4.14 - Curva de caimento das amostras  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  excitadas em (a) 393 nm e (b) 464 nm.

Os respectivos valores de tempo de vida calculados estão ilustrados na FIGURAS 3.4.14 (a) e (b), e todos os ajustes tiveram boa confiabilidade com valor de  $R^2 \sim 0,999$ . Todas as curvas apresentaram perfil linear, podendo afirmar que predomina apenas um mecanismo de decaimento do nível  $^5D_0$ . Além disso, as amostras codopadas com íons  $\text{Li}^+$  apresentaram valores de tempo de vida um pouco maiores comparada à amostra dopada apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando que as amostras codopadas são mais organizadas estruturalmente, evitando perdas de energia por processos não radiativos.

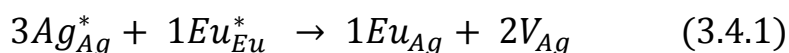
### 3.4.6 - Influência dos íons $\text{Li}^+$ na rede cristalina

A incorporação de íons alcalinos em alguns materiais pode ser interessante devido às muitas vantagens que podem trazer à rede hospedeira e aos ativadores. Sabe-se que os íons  $\text{Li}^+$  podem ser usados como um fluxo para melhorar a cristalinidade e reduzir as reflexões internas causadas por superfícies mais ásperas em filmes finos.<sup>194</sup> Eles também podem criar vacâncias de oxigênio e melhorar a transferência de energia devido ao seu uso como

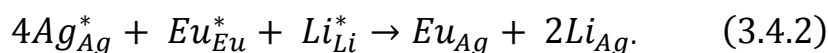


sensibilizador.<sup>195</sup> Além disso, a melhora da dopagem de vários íons pode ser associada ao raio iônico efetivo dos íons dopantes e a incompatibilidade na eletronegatividade entre íons dopantes e íons Gd.<sup>32, 196</sup> Os íons  $\text{Li}^+$  apresentam tamanho pequeno, distribuição de tamanho uniforme e morfologia esférica relativamente uniforme. Portanto, esse íon favorece a alta densidade na dopagem e baixo espalhamento da luz de excitação, aumentando o brilho dos fósforos.<sup>163</sup>

Quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  substituem os íons  $\text{Ag}^+$ , o sistema adquire uma carga total positiva e este fenômeno evita substituição de muitos íons  $\text{Eu}^{3+}$  devido ao aumento da força repulsiva. Isto faz com que ocorra agregação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na superfície do material. Para obter uma condição de carga neutra no sistema, um íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser substituído por 3 íons  $\text{Ag}^+$  e conseqüentemente duas vacâncias de prata ( $V_{\text{Ag}}$ ) são criadas segundo a reação (3.4.1):



onde  $Ag_{\text{Ag}}$  representa Prata nos *clusters*  $[\text{AgO}_n]$ ,  $Eu_{\text{Eu}}$  representa Európio nos *clusters*  $[\text{EuO}_n]$ ,  $Eu_{\text{Ag}}$  representa Európio substituído nos sítios da Prata e  $V_{\text{Ag}}$  representa vacância de Prata. Estas vacâncias podem reduzir a intensidade luminescente total, pois agem como sítios de defeitos. Isto ocorre porque há um aumento na transferência de energia dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  para estes sítios. Para evitar este processo, reduzir incompatibilidade de cargas e a formação de vacâncias, íons monovalentes podem ser codopados junto com os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta técnica reduz a probabilidade de ocorrer transições não radiativas e aumenta a eficiência das transições radiativas. O balanceamento de carga pode ser obtido pela seguinte reação (3.4.2):



Onde mostra que cada substituição de Európio em sítios de Prata, pode ser compensado por dois íons Lítio. Este processo é responsável pelo aumento da cristalinidade e pela ordem das amostras.<sup>115</sup>

Além disso, como observado na seção de DRX, a codopagem com íons  $\text{Li}^+$  melhora a cristalinidade das amostras reduzindo a concentração de defeitos e, conseqüentemente a probabilidade de formação de novas fases. O  $\text{Li}^+$  também atua como fluxo abaixando a temperatura da reação, estimulando o agente ativador ( $\text{Eu}^{3+}$ ) na rede, melhorando o oscilador para as transições ópticas, que em consequência melhora a luminescência.<sup>163</sup> As vacâncias de  $\text{O}^{2-}$  localizadas na superfície do material age como sensibilizador e a transferência de energia da matriz para o  $\text{Eu}^{3+}$  por esses sensibilizadores favorece a mistura de estados da transferência de carga. Logo, a FL é melhorada porque o força do oscilador para a transição óptica aumenta devido à mistura dos estados de transferência de carga.

Por outro lado, materiais codopados com  $\text{Li}^+$  induz a criação de vacâncias de  $\text{O}^{2-}$  devido à substituição de  $\text{Ag}^+$  por íons  $\text{Li}^+$ , reduzindo a intensidade FL. Conforme aumenta a concentração de  $\text{Li}^+$ , aumenta também a quantidade de vacâncias de  $\text{O}^{2-}$ , atrapalhando a simetria da matriz. Logo, buracos e elétrons fotoexcitados podem ser consumidos pelos íons  $\text{Ag}^+$  e pela vacância de oxigênio, respectivamente. Além disso, excesso de íons  $\text{Li}^+$  induz mais defeitos de carga negativa dificultando a transferência de energia da matriz para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Tal defeito dificulta a recombinação radiativa eficiente e como consequência diminui a FL. Este efeito já pode ser observado na amostra dopada com 0,03 mol de  $\text{Li}^+$ , que apresenta intensidade luminescente menor que a amostra dopada com 0,02 mol de  $\text{Li}^+$ , sendo portanto a concentração de 0,02 mol de  $\text{Li}^+$  ideal para este sistema.<sup>115, 128, 163, 197</sup>

### 3.5 - Conclusão parcial

Em conclusão, fósforos nanométricos  $\alpha\text{-(Ag}_{1,97-y}\text{Eu}_{0,01}\text{Li}_y\text{)WO}_4$  foram eficientemente preparados pelo método de coprecipitação. A presença dos dopantes  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$  não interferiram na fase do material como mostraram os resultados de DRX, mas melhorou a cristalinidade dos mesmos. A Espectroscopia Raman mostrou os modos vibracionais característicos do Tungstato de prata sendo que estes mostraram dependência com relação ao dopante e a temperatura. As amostras exibiram alta eficiência luminescente bem como alta estabilidade química. Estes resultados mostram que a simples adição de íons  $\text{Li}^+$  permitiu obter novos materiais para aplicação luminescente e com baixa quantidade de íons TR.

## Conclusão Geral

Este projeto alcançou os objetivos propostos de síntese e caracterização do sistema  $\alpha$ -(Ag<sub>2-3x-y</sub>TR<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>)WO<sub>4</sub> (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm). O resultado de DRX confirmou a fase do material e a ordem à longa distância de todas as amostras. O Refinamento Rietveld confirmou a mudança estrutural causada pelo dopante e co-dopante, sendo que aumentando a quantidade de dopante, há uma diminuição no volume da célula unitária, e um aumento do volume ocorre quando muda-se o dopante do Pr<sup>3+</sup> para o Tm<sup>3+</sup>. A espectroscopia Raman mostrou que os materiais possuem ordem a curta distância, sendo os modos dependentes da quantidade de íon Eu<sup>3+</sup> e da presença do codopante Li<sup>+</sup>, além dos espectros serem dependentes da temperatura. O íon Li<sup>+</sup> também foi o responsável pela luminescência intensa das amostras dopadas com Eu<sup>3+</sup>, e atuou como compensador de carga ordenando a rede cristalina do  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Os espectros na região do UV-vis são dependentes dos dopantes, sendo que a absorção da matriz teve um deslocamento para a região vermelho, conforme aumentou a concentração do dopante ou mudando a TR do Pr<sup>3+</sup> para o Tm<sup>3+</sup>. Todas as amostras apresentaram luminescência na região do visível, obtendo-se diferentes cores de emissão conforme a fonte de excitação, quantidade de dopante e tipo de dopante. A morfologia dos materiais foram confirmadas como sendo nanobastões com diferentes tamanhos e tipos de faces devido à dopagem e codopagem. Por fim, a análise superficial por XPS confirmou a pureza das amostras e os estados de oxidação dos dopantes. Estes resultados são promissores para a pesquisa e indústria de materiais luminescentes para uso em diversos dispositivos ópticos e na área da saúde.

## Referências Bibliográficas

1. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C.; Luminescent Materials. Springer - Verlag, Germany, 232 p., 1994.
2. GONÇALVES E SILVA, F. R.; CAPELO, R. G. & ALBUQUERQUE, R. Q. "Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil". *Journal of Luminescence*, **170**: 472, 2016.
3. SERRA, O. A.; LIMA, J. F. & DE SOUSA FILHO, P. C. "A luz e as Terras Raras". *Rev. Virtual Quim.*, **7** (1): 242, 2015.
4. SOUSA FILHO, P. C. D. & SERRA, O. A. "Rare earths in Brazil: Historical aspects, production, and perspectives". *Química Nova*, **37** (4): 753, 2014.
5. RAJENDRAN, M.; YAPICI, E. & MILLER, L. W. "Lanthanide-based imaging of protein-protein interactions in live cells". *Inorganic chemistry*, **53** (4): 1839, 2014.
6. RANJAN, S.; JAYAKUMAR, M. K. G. & ZHANG, Y. "Luminescent lanthanide nanomaterials: an emerging tool for theranostic applications". *Nanomedicine* **10** (9): 1477, 2015.
7. SHEN, J.; SUN, L. D. & YAN, C. H. "Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications". *Dalton transactions*, (42): 5661, 2008.
8. KACZMAREK, A. M. & VAN DEUN, R. "Rare earth tungstate and molybdate compounds - from 0D to 3D architectures". *Chemical Society reviews*, **42** (23): 8835, 2013.
9. GAI, S.; LI, C.; YANG, P. & LIN, J. "Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications". *Chemical reviews*, **114** (4): 2343, 2014.
10. FRICKER, S. P. "The therapeutic application of lanthanides". *Chemical Society reviews*, **35** (6): 524, 2006.
11. DIEKE, G. H.; Spectra and energy levels of Rare Earth ions in crystals. Wiley, New York, 401 p., 1968.
12. 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<sub>3</sub>". *The Journal of Chemical Physics*, **90** (7): 3443, 1989.
13. JUDD, B. "Optical absorption intensities of rare-earth ions". *Phys. Rev.*, **127** (3): 750, 1962.
14. OFELT, G. S. "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions". *J. Chem. Phys.*, **37** (3): 511, 1962.

15. DEY, S.; RICCIARDO, R. A.; CUTHBERT, H. L. & WOODWARD, P. M. "Metal-to-metal charge transfer in  $\text{AWO}_4$  ( $A = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn}$ ) compounds with the wolframite structure". *Inorganic chemistry*, **53** (9): 4394, 2014.
16. GRACIA, L.; LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; BELTRÁN, A.; AVANSI, W.; LI, M. S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. & ANDRÉS, J. "Presence of excited electronic state in  $\text{CaWO}_4$  crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation". *Journal of Applied Physics*, **110** (4): 110, 2011.
17. MIKHAILIK, V. B. & KRAUS, H. "Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures". *Phys. Status Solidi B*, **247** (7): 1583, 2010.
18. ZHANG, J.; PAN, J.; SHAO, L.; SHU, J.; ZHOU, M. & PAN, J. "Micro-sized cadmium tungstate as a high-performance anode material for lithium-ion batteries". *Journal of Alloys and Compounds*, **614**: 249, 2014.
19. DHILIP KUMAR, R. & KARUPPUCHAMY, S. "Microwave-assisted synthesis of copper tungstate nanopowder for supercapacitor applications". *Ceramics International*, **40** (8): 12397, 2014.
20. SUNDARAM, R. & NAGARAJA, K. S. "Electrical and humidity sensing properties of lead(II) tungstate–tungsten(VI) oxide and zinc(II) tungstate–tungsten(VI) oxide composites". *Materials Research Bulletin*, **39** (4-5): 581, 2004.
21. DUTRA, J. D. L. & FREIRE, R. O. "Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – A case study". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **256**: 29, 2013.
22. SARANYA, S.; SENTHILKUMAR, S. T.; SANKAR, K. V. & SELVAN, R. K. "Synthesis of  $\text{MnWO}_4$  nanorods and its electrical and electrochemical properties". *Journal of Electroceramics*, **28** (4): 220, 2012.
23. QAMAR, M. & KHAN, A. "Mesoporous hierarchical bismuth tungstate as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst". *RSC Advances*, **4** (19): 9542, 2014.
24. BATISTA, F. M. C.; LA PORTA, F. A.; GRACIA, L.; CERDEIRAS, E.; MESTRES, L.; SIU LI, M.; BATISTA, N. C.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. & CAVALCANTE, L. S. "A joint experimental and theoretical study on the electronic structure and photoluminescence

- properties of  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  powders". *Journal of Molecular Structure*, **1081**: 381, 2015.
25. WANG, J.; ZHANG, Z.-J.; ZHAO, J.-T.; CHEN, H.-H.; YANG, X.-X.; TAO, Y. & HUANG, Y. "Luminescent metastable  $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Er, Sm, and Dy) microspheres with controllable morphology via self-assembly". *Journal of Materials Chemistry*, **20** (48): 10894, 2010.
  26. SKARSTAD, P. M. & GELLER, S. " $(\text{W}_4\text{O}_{16})^{8-}$  polyion in the high temperature modification of silver tungstate ". *Materials Research Bulletin*, **10** (8): 791, 1975.
  27. ALVAREZ ROCA, R.; LEMOS, P. S.; GRACIA, L.; ANDRES, J. & LONGO, E. "Uncovering the metastable  $\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  phase: A joint experimental and theoretical study". *RSC Adv.*, **7**: 5610, 2017.
  28. CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A.; AVANSI, W., JR.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R. & LI, M. S. "Cluster coordination and photoluminescence properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  microcrystals". *Inorganic chemistry*, **51** (20): 10675, 2012.
  29. VAFAEEZADEH, M. & MAHMOODI HASHEMI, M. "One pot oxidative cleavage of cyclohexene to adipic acid using silver tungstate nano-rods in a Brønsted acidic ionic liquid". *RSC Adv.*, **5** (40): 31298, 2015.
  30. SREEDEVI, A.; PRIYANKA, K. P.; MARY, S. R.; MOHAMMED, E. M. & VARGHESE, T. "Nanophase  $\alpha$ -Silver Tungstate for potential applications in Light Emitting Diodes and gate dielectrics". *Advanced Science, Engineering and Medicine*, **7** (6): 498, 2015.
  31. BLAIS-ROBERGE, M.; RIOUX, M.; LEDEMI, Y. & MESSADDEQ, Y. "Effect of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  on the electrical and optical properties of AgI-AgPO<sub>3</sub> glasses and fibers for electrophysiology applications". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **470**: 61, 2017.
  32. LIU, X.; HAN, K.; GU, M.; XIAO, L.; NI, C.; HUANG, S. & LIU, B. "Effect of codopants on enhanced luminescence of  $\text{GdTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors". *Solid State Communications*, **142** (12): 680, 2007.
  33. SELVAMANI, M.; KRISHNAMOORTHY, G.; RAMADOSS, M.; SIVAKUMAR, P. K.; SETTU, M.; RANGANATHAN, S. & VENKIDUSAMY, N. " $\text{Ag}@\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$  nanoroasted rice beads with photocatalytic, antibacterial and anticancer activity". *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, **60**: 109, 2016.
  34. FOGGI, C. C.; FABBRO, M. T.; SANTOS, L. P. S.; DE SANTANA, Y. V. B.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; CORDONCILLO, E.; ANDRÉS, J. & LONGO, E. "Synthesis and evaluation of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  as novel antifungal agent". *Chemical Physics Letters*, **674**: 125, 2017.



35. ZHANG, X.-Y.; WANG, J.-D.; LIU, J.-K.; YANG, X.-H. & LU, Y. "Construction of silver tungstate multilevel sphere clusters by controlling the energy distribution on the crystal surface". *CrystEngComm*, **17** (5): 1129, 2015.
36. SONG, Q.-W.; YU, B.; LI, X.-D.; MA, R.; DIAO, Z.-F.; LI, R.-G.; LI, W. & HE, L.-N. "Efficient chemical fixation of CO<sub>2</sub> promoted by a bifunctional Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Ph<sub>3</sub>P system". *Green Chemistry*, **16** (3): 1633, 2014.
37. GUO, C.-X.; YU, B.; XIE, J.-N. & HE, L.-N. "Silver tungstate: a single-component bifunctional catalyst for carboxylation of terminal alkynes with CO<sub>2</sub> in ambient conditions". *Green Chem.*, **17** (1): 474, 2015.
38. LONGO, V. M.; DE FOGGI, C. C.; FERRER, M. M.; GOUVEIA, A. F.; ANDRE, R. S.; AVANSI, W.; VERGANI, C. E.; MACHADO, A. L.; ANDRES, J.; CAVALCANTE, L. S.; HERNANDES, A. C. & LONGO, E. "Potentiated electron transference in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent". *The journal of physical chemistry. A*, **118** (31): 5769, 2014.
39. BRAZIULIS, G.; STANKEVICIUTE, R. & ZALGA, A. "Sol-gel derived Europium doped CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> with complex microstructural and optical properties". *Materials Science*, **20** (1): 90, 2014.
40. ZHANG, R.; CUI, H.; YANG, X.; LIU, H.; TANG, H. & LI, Y. "Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of rod-like nanosized silver tungstate". *Micro & Nano Letters*, **7** (12): 1285, 2012.
41. LIU, X.; HU, J.; LI, J.; HU, Y.; SHAO, Y.; YANG, H.; TONG, G. & QIAN, H. "Facile synthesis of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/AgCl nanorods for excellent photocatalytic properties". *Materials Letters*, **91**: 129, 2013.
42. CHEN, H. & XU, Y. "Photoactivity and stability of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> for organic degradation in aqueous suspensions". *Applied Surface Science*, **319**: 319, 2014.
43. TANG, J. & YE, J. "Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides". *Journal of Materials Chemistry*, **15** (39): 4246, 2005.
44. WANG, X.; FU, C.; WANG, P.; YU, H. & YU, J. "Hierarchically porous metastable B-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> hollow nanospheres: controlled synthesis and high photocatalytic activity". *Nanotechnology*, **24** (16): 165602, 2013.
45. STONE, D.; LIU, J.; SINGH, D. P.; MURATORE, C.; VOEVODIN, A. A.; MISHRA, S.; REBHOLZ, C.; GE, Q. & AOUADI, S. M. "Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures". *Scripta Materialia*, **62** (10): 735, 2010.



46. PAN, L.; LI, L. & CHEN, Y. "Synthesis and electrocatalytic properties of microsized  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  and nanoscaled  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$ )". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **66** (2): 330, 2013.
47. DA SILVA, L. F.; CATTO, A. C.; AVANSI, W., JR.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRES, J.; AGUIR, K.; MASTELARO, V. R. & LONGO, E. "A novel ozone gas sensor based on one-dimensional (1D)  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  nanostructures". *Nanoscale*, **6** (8): 4058, 2014.
48. MA, Y.; RAN, W.; LI, W.; REN, C.; JIANG, H. & SHI, J. " $\text{Sr}_2\text{ZnWO}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ : a potential white-emitting phosphor for near-ultraviolet white light-emitting diodes". *Luminescence : the journal of biological and chemical luminescence*, **31** (3): 665, 2016.
49. LONGO, E.; CAVALCANTE, L. S.; VOLANTI, D. P.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. & ANDRES, J. "Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  crystals". *Scientific reports*, **3**: 1, 2013.
50. LONGO, E.; VOLANTI, D. P.; LONGO, V. M.; GRACIA, L.; NOGUEIRA, I. C.; ALMEIDA, M. A. P.; PINHEIRO, A. N.; FERRER, M. M.; CAVALCANTE, L. S. & ANDRÉS, J. "Toward an understanding of the growth of Ag filaments on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study". *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2): 1229, 2014.
51. ANDRES, J.; GRACIA, L.; GONZALEZ-NAVARRETE, P.; LONGO, V. M.; AVANSI, W., JR.; VOLANTI, D. P.; FERRER, M. M.; LEMOS, P. S.; LA PORTA, F. A.; HERNANDES, A. C. & LONGO, E. "Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  induced by electron irradiation". *Scientific reports*, **4**: 5391, 2014.
52. PEREIRA WDA, S.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; SAN-MIGUEL, M. A.; DA SILVA, E. Z.; LONGO, E. & LONGO, V. M. "Elucidating the real-time Ag nanoparticle growth on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  during electron beam irradiation: experimental evidence and theoretical insights". *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **17** (7): 5352, 2015.
53. ALVAREZ ROCA, R.; LEMOS, P. S.; ANDRÉS, J. & LONGO, E. "Formation of Ag nanoparticles on metastable  $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  microcrystals induced by electron irradiation". *Chemical Physics Letters*, **644**: 68, 2016.
54. ROCA, R. A.; GOUVEIA, A. F.; LEMOS, P. S.; GRACIA, L.; ANDRES, J. & LONGO, E. "Formation of Ag nanoparticles on  $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  through electron beam irradiation: A synergetic computational and experimental study". *Inorganic chemistry*, **55** (17): 8661, 2016.

55. SAN-MIGUEL, M. A.; DA SILVA, E. Z.; ZANNETTI, S. M.; CILENSE, M.; FABBRO, M. T.; GRACIA, L.; ANDRES, J. & LONGO, E. "In situ growth of Ag nanoparticles on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> under electron irradiation: probing the physical principles". *Nanotechnology*, **27** (22): 225703, 2016.
56. MACEDO, N. G.; GOUVEIA, A. F.; ROCA, R. A.; ASSIS, M.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LEITE, E. R. & LONGO, E. "Surfactant-mediated morphology and photocatalytic activity of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> material". *The Journal of Physical Chemistry C*, **122** (15): 8667, 2018.
57. ASSIS, M.; CORDONCILLO, E.; TORRES-MENDIETA, R.; BELTRAN-MIR, H.; MINGUEZ-VEGA, G.; OLIVEIRA, R.; LEITE, E. R.; FOGGI, C. C.; VERGANI, C. E.; LONGO, E. & ANDRES, J. "Towards the scale-up of the formation of nanoparticles on  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> with bactericidal properties by femtosecond laser irradiation". *Scientific reports*, **8** (1): 1884, 2018.
58. FERN, G. R.; SILVER, J. & COE-SULLIVAN, S. "Cathodoluminescence and electron microscopy of red quantum dots used for display applications". *Journal of the Society for Information Display*, **23** (2): 50, 2015.
59. JANULEVICIUS, M.; MARMOKAS, P.; MISEVICIUS, M.; GRIGORJEVAITE, J.; MIKOLIUNAITE, L.; SAKIRZANOVAS, S. & KATELNIKOVAS, A. "Luminescence and luminescence quenching of highly efficient Y<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>15</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors and ceramics". *Scientific reports*, **6**: 26098, 2016.
60. VISHWAKARMA, A. K.; JHA, K.; JAYASIMHADRI, M.; RAO, A. S.; JANG, K.; SIVAIHAH, B. & HARANATH, D. "Red light emitting BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor for solid state lighting applications". *Journal of Alloys and Compounds*, **622**: 97, 2015.
61. ZHANG, Y.; JIAO, H. & DU, Y. "Luminescent properties of HTP AgGd<sub>1-x</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> and AgGd<sub>1-x</sub>(W<sub>1-y</sub>Mo<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> phosphor for white LED". *Journal of Luminescence*, **131** (5): 861, 2011.
62. GALCERAN, M.; PUJOL, M. C.; GLUCHOWSKI, P.; STREK, W.; CARVAJAL, J. J.; MATEOS, X.; AGUILÓ, M. & DÍAZ, F. "Synthesis, structural and optical characterization of Eu:KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanocrystals: A promising red phosphor". *Optical Materials*, **32** (11): 1493, 2010.
63. WANG, Y.; HUANG, L.; TANG, J.; WANG, Y.; WANG, W.; BELFIORE, L. A. & KIPPER, M. J. "Melt spinning fibers of Isotactic polypropylene doped with long-lifetime luminescent inorganic-organic SiO<sub>2</sub>-Eu<sup>3+</sup> hybrid nanoparticles". *Materials Letters*, **204** 31, 2017.

64. BUNZLI, J. C. "Europium in the limelight". *Nature chemistry*, **2** (8): 696, 2010.
65. MALTA, O. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SÁ, G. F. D. & AUZEL, F. "Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped materials". *Journal of Luminescence* **33**: 261, 1985.
66. WANG, X.; LIU, B. & YANG, Y. "Luminescence properties of  $\text{PbWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals synthesized by a hydrothermal method". *Optics & Laser Technology*, **58**: 84, 2014.
67. LISITSYN, V.; VALIEV, D.; TUPITSYNA, I.; POLISADOVA, E.; LISITSYNA, L.; ANDRYUSCHENKO, L.; DUBOVNIK, A.; YAKUBOVSKAYA, A. & VOVK, O. "Pulsed cathodoluminescence of  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}$  single crystals and nanocrystals". *Advanced Materials Research*, **872**: 128, 2014.
68. KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F. & FELINTO, M. C. F. C. "Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the  $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$  matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method". *Journal of Solid State Chemistry*, **171** (1-2): 401, 2003.
69. GAYATRI SHARMA, K.; SHANTA SINGH, N.; RANGEELA DEVI, Y.; RAJMUHON SINGH, N. & DORENDRAJIT SINGH, S. "Effects of annealing on luminescence of  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles and its thermoluminescence study". *Journal of Alloys and Compounds*, **556**: 94, 2013.
70. PEREIRA, P. F. S.; DE MOURA, A. P.; NOGUEIRA, I. C.; LIMA, M. V. S.; LONGO, E.; DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A.; NASSAR, E. J. & ROSA, I. L. V. "Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}$  phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process". *Journal of Alloys and Compounds*, **526**: 11, 2012.
71. KANG, F.-W.; HU, Y.-H.; CHEN, L.; WANG, X.-J.; WU, H.-Y. & MU, Z.-F. "Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{MWO}_4$  (M=Ca, Sr, Ba) matrix". *Journal of Luminescence*, **135**: 113, 2013.
72. DUTTA, P. S. & KHANNA, A. " $\text{Eu}^{3+}$  activated molybdate and tungstate based red phosphors with charge transfer band in blue region". *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2** (2): 3153, 2012.
73. LEI, F. & YAN, B. "Surfactant-assisted hydrothermal process, shape-control, and photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lutetium tungstate microspheres". *Journal of Materials Research*, **26** (01): 88, 2011.

74. LIN, J.; YANG, J.; GAO, J. & WANG, Q. "Template synthesis, structure, optical and catalytic properties derived from novel cadmium tungstates". *Polyhedron*, **113**: 102, 2016.
75. MARTINEZ-RUBIO, M. I.; IRELAND, T. G.; FERN, G. R.; SILVER, J. & SNOWDEN, M. J. "A synthetic method for the production of a range of particle sizes for  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors using a copolymer microgel of NIPAM and AMPS". *Journal of The Electrochemical Society*, **149** (2): 53, 2002.
76. BALAJI, S.; ABDUL AZEEM, P. & REDDY, R. R. "Absorption and emission properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in Sodium fluoroborate glasses". *Physica B: Condensed Matter*, **394** (1): 62, 2007.
77. RASU, K. K.; BALAJI, D. & BABU, S. M. "Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}:\text{RbGd}(\text{WO}_4)_2$  red phosphors prepared by sol-gel method". *Journal of Luminescence*, **170**: 825, 2016.
78. ROSA, I. L.; FILHO, P. C.; NERI, C. R.; SERRA, O. A.; DE FIGUEIREDO, A. T.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Synthesis and study of the photophysical properties of a new  $\text{Eu}^{3+}$  complex with 3-hydroxypicolinamide". *Journal of fluorescence*, **21** (4): 1575, 2011.
79. GUPTA, S. K.; SUDARSHAN, K.; GHOSH, P. S.; SANYAL, K.; SRIVASTAVA, A. P.; ARYA, A.; PUJARI, P. K. & KADAM, R. M. "Luminescence of undoped and  $\text{Eu}^{3+}$  doped nanocrystalline  $\text{SrWO}_4$  scheelite: time resolved fluorescence complimented by DFT and positron annihilation spectroscopic studies". *RSC Adv.*, **6** (5): 3792, 2016.
80. SILVA, I. G. N.; MUSTAFA, D.; ANDREOLI, B.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L. & BRITO, H. F. "Highly luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -doped benzenetricarboxylate based materials". *Journal of Luminescence*, **170**: 364, 2016.
81. YU, S.-H.; LIU, B.; MO, M.-S.; HUANG, J.-H.; LIU, X.-M. & QIAN, Y.-T. "General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires: A facile, low-temperature solution approach". *Advanced Functional Materials*, **13** (8): 639, 2003
82. CUI, X.; YU, S. H.; LI, L.; BIAO, L.; LI, H.; MO, M. & LIU, X. M. "Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by a hydrothermal process". *Chemistry*, **10** (1): 218, 2004.
83. BEG, M. A.; JAIN, A. & GHOUSE, K. M. "Studies on silver tungstate-mercuric iodide reaction in solid state". *Journal of Solid State Chemistry*, **75** (1): 1, 1988.

84. JAIN, A. & BEG, M. A. "Kinetics and mechanism of solid state reactions of silver tungstate with mercuric bromide and mercuric chloride ". *Polyhedron*, **14** (15-16): 2293, 1995.
85. TURKOVIC, A.; FOX, D. L. & SCOTT, J. F. "High temperature Raman spectroscopy of silver tetratungstate,  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$  ". *Mat. Res. Bull.* , **1Z**: 189, 1977.
86. CANNAS, C.; CASU, M.; MAINAS, M.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; POLIZZI, S.; SPEGHINI, A. & BETTINELLI, M. "Synthesis, characterisation and optical properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$  dispersed in a silica matrix by a deposition–precipitation method". *J. Mater. Chem.*, **13** (12): 3079, 2003.
87. BUNZLI, J. C. & PIGUET, C. "Taking advantage of luminescent lanthanide ions". *Chemical Society reviews*, **34** (12): 1048, 2005.
88. LEI, F.; YAN, B.; CHEN, H. H. & ZHAO, J. T. "Molten salt synthesis, characterization, and luminescence properties of  $\text{Gd}_2\text{MO}_6\text{:Eu}^{3+}$  (M=W, Mo) phosphors". *Journal of the American Ceramic Society*, **92** (6): 1262, 2009.
89. SREEDEVI, A.; PRIYANKA, K. P.; BABITHA, K. K.; ALOYSIUS SABU, N.; ANU, T. S. & VARGHESE, T. "Chemical synthesis, structural characterization and optical properties of nanophase  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ". *Indian Journal of Physics*, **89** (9): 889, 2015.
90. BARBOSA, H. P.; KAI, J.; SILVA, I. G. N.; RODRIGUES, L. C. V.; FELINTO, M. C. F. C.; HÖLSÄ, J.; MALTA, O. L. & BRITO, H. F. "Luminescence investigation of  $\text{R}^{3+}$ -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method". *Journal of Luminescence*, **170**: 736, 2016.
91. LARSON, A. C. & DREELE, R. B. V., *GSAS*, in *University of California*, L.A.N. Laboratory, Editor. 1985-2004: USA.
92. RIETVELD, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". *J. Appl. Cryst.*, **2**: 65, 1969.
93. SANTA-CRUZ, P. & TELES, F. "Spectra Lux Software v. 2.0". Ponto Quântico Nanodispositivos/RENAMI: 2003.
94. SHANNON, R. D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ". *Acta Cryst.*, **A32**: 751, 1976.
95. KORAKE, P. V.; KADAM, A. N. & GARADKAR, K. M. "Photocatalytic activity of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped ZnO nanorods synthesized via microwave assisted technique". *Journal of Rare Earths*, **32** (4): 306, 2014.
96. ZHENG, Y.; LIN, J. & WANG, Q. "Emissions and photocatalytic selectivity of  $\text{SrWO}_4\text{:Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ ) prepared by a

- supersonic microwave co-assistance method". *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, **11** (10): 1567, 2012.
97. THOMPSON, P.; COX, D. E. & HASTINGS, J. B. "Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *J. Appl. Cryst.*, **20**: 79, 1987.
  98. FINGER, L. W.; COX, D. E. & JEPHCOAT, A. P. "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence". *J. Appl. Cryst.*, **27**: 892, 1994.
  99. STEPHENS, P. W. "Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction". *J. Appl. Cryst.*, **32**: 281, 1999.
  100. ZHANG, X.; MENG, F.; LI, H. & SEO, H. J. "Synthesis and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated molybdates with scheelite-type structure". *Phys. Status Solidi A*, **210** (9): 1866, 2013.
  101. MOMMA, K. & IZUMI, F. "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis". *Journal of Applied Crystallography*, **41** (3): 653, 2008.
  102. MOMMA, K. & IZUMI, F. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data". *Journal of Applied Crystallography*, **44** (6): 1272, 2011.
  103. WITHNALL, R.; MARTINEZ-RUBIO, M. I.; FERN, G. R.; IRELAND, T. G. & SILVER, J. "Photonic phosphors based on cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  infilled into a synthetic opal lattice". *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, **5**: 81, 2003.
  104. TURKOVIC, A.; FOX, D. L. & SCOTT, J. F. "High temperature Raman spectroscopy of silver tetratungstate,  $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ ". *Mat. Res. Bull.*, **12**: 189, 1977.
  105. XI, H.-H.; ZHOU, D.; XIE, H.-D.; HE, B.; WANG, Q.-P. & ALFORD, N. "Raman spectra, infrared spectra, and microwave dielectric properties of low-temperature firing  $[(\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x]\text{MoO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  and  $\text{Nd}$ ) solid solution ceramics with Scheelite structure". *Journal of the American Ceramic Society*, **98** (2): 587, 2015.
  106. QIAO, X.; QI, S.; LU, Y.; PU, Y.; HUANG, Y. & WANG, X. "Synthesis, structure and red-emitting luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated perovskite-related tungstate  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ". *Journal of Alloys and Compounds*, **656**: 189, 2016.
  107. LINDA FRANCIS, T.; PRABHAKAR RAO, P.; MAHESH, S. K.; SREENA, T. S. & PARVATHI BABU, S. "Effect of host structure on the



- photoluminescence properties of  $\text{Ln}_3\text{TaO}_7:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors". *Optical Materials*, **52**: 134, 2016.
108. BALAJI, D.; KAVIRASU, K.; DURAIRAJAN, A. & MOORTHY BABU, S. "Photoluminescence properties of novel  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  co-activated  $\text{CsGd}(\text{WO}_4)_2$  phosphors". *Journal of Alloys and Compounds*, **637**: 350, 2015.
  109. ZHAI, Y.; WANG, M.; ZHAO, Q.; YU, J. & LI, X. "Fabrication and luminescent properties of  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  white light-emitting phosphors". *Journal of Luminescence*, **172**: 161, 2016.
  110. KIM, D.; PARK, D.; OH, N.; KIM, J.; JEONG, E. D.; KIM, S.-J.; KIM, S. & PARK, J.-C. "Luminescent Properties of Rare Earth Fully Activated Apatites,  $\text{LiRE}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = Ce, Eu, and Tb): Site Selective Crystal Field Effect". *Inorg. Chem.*, **54** (4): 2015.
  111. KUBELKA, P. & MUNK, F. "An article on optics of paint layers". *Zeit. Für. Tech. Physik.*, **12**: 593, 1931.
  112. MYRICK, M. L.; SIMCOCK, M. N.; BARANOWSKI, M.; BROOKE, H.; MORGAN, S. L. & MCCUTCHEON, J. N. "The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited". *Applied Spectroscopy Reviews*, **46** (2): 140, 2011.
  113. WOOD, D. & TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B*, **5** (8): 3144, 1972.
  114. KIM, D. W.; CHO, I.-S.; LEE, S.; BAE, S.-T.; SHIN, S. S.; HAN, G. S.; JUNG, H. S. & HONG, K. S. "Photophysical and photocatalytic properties of  $\text{Ag}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (M=Mo, W)". *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (11): 3867, 2010.
  115. SINGH, D. K.; BAITHA, P. K. & MANAM, J. "Enhancement of luminescence intensity and spectroscopic analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated and  $\text{Li}^+$  charge-compensated  $\text{CaTiO}_3$  color tunable phosphors for solid-state lighting". *Applied Physics A*, **122** (7): 668, 2016.
  116. MAHESHWARY; SINGH, B. P. & SINGH, R. A. "Effect of annealing on the structural, optical and emissive properties of  $\text{SrWO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) nanoparticles". *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **152**: 199, 2016.
  117. CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; RABELO, A. C.; NOGUEIRA, I. C.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E. & SIU LI, M. "Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$  crystals synthesized by the coprecipitation method". *RSC Advances*, **2** (16): 6438, 2012.

118. KRÖGER, F. A. & VINK, H. J. "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids". *Solid State Phys.*, **3**: 1956.
119. BOTELHO, G.; SCZANCOSKI, J. C.; ANDRES, J.; GRACIA, L. & LONGO, E. "Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ". *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (11): 6293, 2015.
120. GONÇALVES, R. F.; CAVALCANTE, L. S.; NOGUEIRA, I. C.; LONGO, E.; GODINHO, M. J.; SCZANCOSKI, J. C.; MASTELARO, V. R.; PINATTI, I. M.; ROSA, I. L. V. & MARQUES, A. P. A. "Rietveld refinement, cluster modelling, growth mechanism and photoluminescence properties of  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  microcrystals". *CrystEngComm*, **17** (7): 2015.
121. BOMIO, M. R. D.; CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; TRANQUILIN, R. L.; BATISTA, N. C.; PIZANI, P. S.; SIU LI, M.; ANDRES, J. & LONGO, E. "Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of  $\text{PbMoO}_4$  crystals". *Polyhedron*, **50** (1): 532, 2013.
122. MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; AVANSI JUNIOR, W.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations". *J. Alloys Compd.*, **585**: 154, 2014.
123. FONGER, W. H. & STRUCK, C. W. " $\text{Eu}^{+3}5\text{D}$  resonance quenching to the charge-transfer states in  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , and  $\text{LaOCl}$ ". *The Journal of Chemical Physics*, **52** (12): 6364, 1970.
124. MAHALINGAM, V.; THIRUMALAI, J.; KRISHNAN, R. & MANTHA, S. "Up/down conversion luminescence and charge compensation investigation of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:x\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb/Er}$ ) phosphors". *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **152**: 172, 2016.
125. CASCALES, C.; BALDA, R.; JUBERA, V.; CHAMINADE, J. P. & FERNÁNDEZ, J. "Optical spectroscopic study of  $\text{Eu}^{3+}$  crystal field sites in  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$  crystal". *Optics express*, **16** (4): 2653, 2008.
126. SOLA, D.; BALDA, R.; AL-SALEH, M.; PEÑA, J. I. & FERNÁNDEZ, J. "Time-resolved fluorescence line-narrowing of  $\text{Eu}^{3+}$  in biocompatible eutectic glass-ceramics". *Optics express*, **21** (5): 6561, 2013.
127. DUTTA, P. S. & KHANNA, A. " $\text{Eu}^{3+}$  Activated Molybdate and Tungstate Based Red Phosphors with Charge Transfer Band in Blue Region". *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2** (2): 2013.



128. MIN, B. H.; LEE, J. C.; JUNG, K. Y.; KIM, D. S.; CHOI, B.-K. & KANG, W.-J. "An aerosol synthesized CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Na<sup>+</sup> red nanophosphor with enhanced photoluminescence". *RSC Adv.*, **6** (84): 81203, 2016.
129. ZHANG, Y.; GENG, D.; SHANG, M.; ZHANG, X.; LI, X.; CHENG, Z.; LIAN, H. & LIN, J. "Soft-chemical synthesis and tunable luminescence of Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>-doped SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors for field emission displays". *Dalton transactions*, **42** (14): 4799, 2013.
130. PARVULESCU, V. I. & TISEANU, C. "Local structure in CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles probed by Eu luminescence". *Catalysis Today*, **253**: 33, 2015.
131. WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F. & VERHOEVEN, J. W. "The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu<sup>3+</sup> in luminescent lanthanide complexes". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4** (9): 1542, 2002.
132. PRASAD, K. M. M. K.; RAHEEM, S.; VIJAYALEKSHMI, P. & SASTRI, C. K. "Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry". *Talanta*, **43**: 1187, 1996.
133. ONO, Y. A.; *Electroluminescent displays*. World Scientific, Singapore, 170 p., 1995.
134. DE SOUSA FILHO, P. C. & SERRA, O. A. "Reverse Microemulsion Synthesis, Structure, and Luminescence of Nanosized REPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (RE = La, Y, Gd, or Yb, and Ln = Eu, Tm, or Er)". *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (3): 2011.
135. STONE, R. *An Investigation Into Novel Red Emitting Phosphors and Their Applications*. - Brunel, 2011. p.
136. CHENG, F.; XIA, Z.; MOLOKEEV, M. S. & JING, X. "Effects of composition modulation on the luminescence properties of Eu doped Li Ag Lu(MoO) solid-solution phosphors". *Dalton Trans.*, **44**: 2015.
137. CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; BATISTA, N. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. & ORLANDI, M. O. "Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO<sub>4</sub> microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution". *Advanced Powder Technology*, **24** (1): 344, 2013.
138. SOUSA FILHO, P. C. D. & SERRA, O. A. "Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of Rare Earth-based inorganic nanomaterials". *Química Nova*, **38** (5): 679, 2015.
139. PEREIRA, R. R.; AQUINO, F. T.; FERRIER, A.; GOLDNER, P. & GONÇALVES, R. R. "Nanostructured rare earth doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications". *Journal of Luminescence*, **170**: 707, 2016.

140. CHENG, L.; SHAO, Q.; SHAO, M.; WEI, X. & WU, Z. "Photoswitches of one-dimensional  $\text{Ag}_2\text{MO}_4$  (M = Cr, Mo, and W)". *J. Phys. Chem. C* **113**: 1764, 2009.
141. ZHU, J.; FAN, H.; SUN, J. & AI, S. "Anion-exchange precipitation synthesis of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4/\text{Zn-Cr}$  layered double hydroxides composite with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity". *Separation and Purification Technology*, **120**: 134, 2013.
142. LIN, Z.; LI, J.; ZHENG, Z.; YAN, J.; LIU, P.; WANG, C. & YANG, G. "Electronic reconstruction of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  nanorods for visible-light photocatalysis". *ACS nano*, **9** (7): 7256, 2015.
143. DONG, P.; HOU, G.; LIU, C.; ZHANG, X.; TIAN, H.; XU, F.; XI, X. & SHAO, R. "Origin of activity and stability enhancement for  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalyst after calcination". *Materials*, **9** (12): 968, 2016.
144. HUANG, S.; ZHANG, X.; WANG, L.; BAI, L.; XU, J.; LI, C. & YANG, P. "Controllable synthesis and tunable luminescence properties of  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Eu, Yb/Er, Yb/Tm and Yb/Ho) 3D hierarchical architectures". *Dalton transactions*, **41** (18): 5634, 2012.
145. TAN, X.; FAN, Q.; WANG, X. & GRAMBOW, B. "Eu(III) sorption to  $\text{TiO}_2$  (Anatase and Rutile): Batch, XPS, and EXAFS studies". *Environ. Sci. Technol.*, **43**: 3115, 2009.
146. MERCIER, F.; ALLIOT, C.; BION, L.; THROMAT, N. & TOULHOAT, P. "XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds  $\text{Eu}_m\text{X}_x\text{O}_y$ ". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150**: 21, 2006.
147. KANG, J.-G.; JUNG, Y.; MIN, B.-K. & SOHN, Y. "Full characterization of  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanorods". *Applied Surface Science*, **314**: 158, 2014.
148. REN, W.; WEN, S.; TAWFIK, S. A.; SU, Q. P.; LIN, G.; JU, L. A.; FORD, M. J.; GHODKE, H.; VAN OIJEN, ANTOINE M. & JIN, D. "Anisotropic functionalization of upconversion nanoparticles". *Chemical Science*, **9** (18): 4352, 2018.
149. KANG, F.; ZHANG, Y. & PENG, M. "Controlling the energy transfer via multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased X2-type  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}(3+),\text{Bi}(3+)$  phosphor for ultraviolet converted LEDs". *Inorganic chemistry*, **54** (4): 1462, 2015.
150. YADAV, R. S. & RAI, S. B. "Structural analysis and enhanced photoluminescence via host sensitization from a lanthanide doped  $\text{BiVO}_4$  nano-phosphor". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **110**: 211, 2017.

151. WANG, F.; HAN, Y.; LIM, C. S.; LU, Y.; WANG, J.; XU, J.; CHEN, H.; ZHANG, C.; HONG, M. & LIU, X. "Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping". *Nature*, **463** (7284): 1061, 2010.
152. KABONGO, G. L.; MHLONGO, G. H.; MOTHUDI, B. M.; HILLIE, K. T.; MBULE, P. S. & DHLAMINI, M. S. "Structural, photoluminescence and XPS properties of Tm<sup>3+</sup> ions in ZnO nanostructures". *Journal of Luminescence*, **187**: 141, 2017.
153. BARBOSA, H. P.; SILVA, I. G. N.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S.; MALTA, O. L. & BRITO, H. F. "Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> doping in CaWO<sub>4</sub> matrix". *Journal of Alloys and Compounds*, **696**: 820, 2017.
154. CZAJA, M.; BODYŁ-GAJOWSKA, S.; LISIECKI, R.; MEIJERINK, A. & MAZURAK, Z. "The luminescence properties of rare-earth ions in natural fluorite". *Physics and Chemistry of Minerals*, **39** (8): 639, 2012.
155. PENG, Z.; GONG, Z.; FENG, X.; TANG, F.; SONG, C.; YIN, Q. & ZHANG, G. "Photoluminescence of Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>(NbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Pr<sup>3+</sup> (0 ≤ x ≤ 1) Nanophosphors". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11** (11): 9920, 2011.
156. POURMORTAZAVI, S. M.; RAHIMI-NASRABADI, M.; GANJALI, M. R.; KARIMI, M. S.; NOROUZI, P. & FARIDBOD, F. "Facile and effective synthesis of Praseodymium Tungstate nanoparticles through an optimized procedure and investigation of photocatalytic activity". *Open Chemistry*, **15** (1): 129, 2017.
157. PINATTI, I. M.; MAZZO, T. M.; GONÇALVES, R. F.; VARELA, J. A.; LONGO, E. & ROSA, I. L. V. "CaTiO<sub>3</sub> and Ca<sub>1-3x</sub>Sm<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>: Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology". *Ceramics International*, **42** (1): 1352, 2016.
158. PINATTI, I. M.; IRELAND, T. G.; FERN, G. R.; ROSA, I. L. V. & SILVER, J. "Low temperature micro Raman and laser induced upconversion and downconversion spectra of europium doped silver tungstate Ag<sub>2-3x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> nanorods". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28** (10): 7029, 2016.
159. MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; PINATTI, I. M.; PICON, F. C.; LEITE, E. R.; ROSA, I. L. V.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. & LONGO, E. "CaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach". *Optical Materials*, **32** (9): 990, 2010.

160. MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations". *Journal of Alloys and Compounds*, **585**: 154, 2014.
161. PINATTI, I. M.; NOGUEIRA, I. C.; PEREIRA, W. S.; PEREIRA, P. F.; GONCALVES, R. F.; VARELA, J. A.; LONGO, E. & ROSA, I. L. "Structural and photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  synthesized by the green coprecipitation methodology". *Dalton transactions*, **44** (40): 17673, 2015.
162. GUAN, H.; SHENG, Y.; XU, C.; DAI, Y.; XIE, X. & ZOU, H. "Energy transfer and tunable multicolor emission and paramagnetic properties of  $\text{GdF}_3:\text{Dy}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  phosphors". *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **18** (29): 19807, 2016.
163. ZHAI, Y.; HAN, Y.; ZHANG, W.; YIN, Y.; ZHAO, X.; WANG, J. & LIU, X. "Influence of doping alkali metal ions on the structure and luminescent properties of microwave synthesized  $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphors". *Journal of Alloys and Compounds*, **688**: 241, 2016.
164. MARQUES, A. P. D. A.; KÜNZEL, R.; UMISEDÓ, N. K.; LATINI, R. M.; YOSHIMURA, E. M. & OKUNO, E. " $\text{Tm}^{3+}$  doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor". *Journal of Alloys and Compounds*, **735**: 707, 2018.
165. DE FOGGI, C. C.; DE OLIVEIRA, R. C.; FABBRO, M. T.; VERGANI, C. E.; ANDRES, J.; LONGO, E. & MACHADO, A. L. "Tuning the morphological, optical, and antimicrobial properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  microcrystals using different solvents". *Crystal Growth & Design*, **17** (12): 6239, 2017.
166. DA SILVA, L. F.; CATTO, A. C.; AVANSI, W.; CAVALCANTE, L. S.; MASTELARO, V. R.; ANDRÉS, J.; AGUIR, K. & LONGO, E. "Acetone gas sensor based on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route". *Journal of Alloys and Compounds*, **683**: 186, 2016.
167. ROCA, R. A.; SCZANCOSKI, J. C.; NOGUEIRA, I. C.; FABBRO, M. T.; ALVES, H. C.; GRACIA, L.; SANTOS, L. P. S.; DE SOUSA, C. P.; ANDRÉS, J.; LUZ, G. E.; LONGO, E. & CAVALCANTE, L. S. "Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  crystals: combining experimental data and theoretical insights". *Catal. Sci. Technol.*, **5** (8): 4091, 2015.

168. ZHU, B.; XIA, P.; LI, Y.; HO, W. & YU, J. "Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> photocatalyst". *Applied Surface Science*, **391**: 175, 2017.
169. MAHALINGAM, V.; THIRUMALAI, J.; KRISHNAN, R. & CHANDRAMOHAN, R. "Controlled synthesis and luminescence properties of Ca<sub>0.5</sub>Y<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:xRE<sup>3+</sup> (RE = Eu, Pr, Sm, Tb, Dy, Yb/Er, Yb/Tm, and Yb/Ho) phosphors by hydrothermal method versus pulsed laser deposition". *Electronic Materials Letters*, **12** (1): 32, 2016.
170. ZHANG, C.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHAO, J.; WEI, W.; YAO, R.; JIA, G. & SHEN, S. "Fabrication, characterization, and luminescence properties of highly uniform PbWO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Tb, Eu, Dy, and Sm) hierarchical microspheres". *Journal of Alloys and Compounds*, **698**: 33, 2017.
171. PASBERG, N.; DEN ENGELSEN, D.; FERN, G. R.; HARRIS, P. G.; IRELAND, T. G. & SILVER, J. "Structure and luminescence analyses of simultaneously synthesised (Lu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup> and (Lu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>". *Dalton transactions*, **46** (24): 7693, 2017.
172. KUNTI, A. K.; PATRA, N.; SHARMA, S. K. & SWART, H. C. "Radiative transition probability enhancement of white light emitting Dy<sup>3+</sup> doped and K<sup>+</sup> co-doped BaWO<sub>4</sub> phosphors via charge compensation". *Journal of Alloys and Compounds*, **735**: 2410, 2018.
173. LOVISA, L. X.; ANDRÉS, J.; GRACIA, L.; LI, M. S.; PASKOCIMAS, C. A.; BOMIO, M. R. D.; ARAUJO, V. D.; LONGO, E. & MOTTA, F. V. "Photoluminescent properties of ZrO<sub>2</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> powders - A combined experimental and theoretical study". *Journal of Alloys and Compounds*, **695**: 3094, 2017.
174. GUPTA, S. K.; GHOSH, P. S.; SUDARSHAN, K.; GUPTA, R.; PUJARI, P. K. & KADAM, R. M. "Multifunctional pure and Eu<sup>3+</sup> doped B-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: photoluminescence, energy transfer dynamics and defect induced properties". *Dalton transactions*, **44** (44): 19097, 2015.
175. MCCAMY, C. S., *Correlated Color Temperature as an explicit function of chromaticity coordinates*, in *COLOR research and application*, W. Falls, Editor. 1992: New York. p. 142-144.
176. SOM, S.; KUNTI, A. K.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; DUTTA, S.; CHOWDHURY, M.; SHARMA, S. K.; TERBLANS, J. J. & SWART, H. C. "Defect correlated fluorescent quenching and electron phonon coupling in the spectral transition of Eu<sup>3+</sup> in CaTiO<sub>3</sub> for red emission in display application". *Journal of Applied Physics*, **115** (19): 115, 2014.
177. ARAGÓN, F. H.; GONZALEZ, I.; COAQUIRA, J. A. H.; HIDALGO, P.; BRITO, H. F.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. &



- MORAIS, P. C. "Structural and surface study of Praseodymium-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by the polymeric precursor method". *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (16): 8711, 2015.
178. XU, Q.; HU, S.; WANG, W.; WANG, Y.; JU, H. & ZHU, J. "Temperature-induced structural evolution of Sm nanoparticles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film: An in-situ investigation using SRPES, XPS and STM". *Applied Surface Science*, **432**: 115, 2018.
179. SAINI, S.; YADDANAPUDI, H. S.; TIAN, K.; YIN, Y.; MAGGINETTI, D. & TIWARI, A. "Terbium ion doping in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: A step towards high-performance thermoelectric materials". *Scientific reports*, **7**: 44621, 2017.
180. BERGER, C. A.; ARKHIPOVA, M.; MAAS, G. & JACOB, T. "Dysprosium electrodeposition from a hexaalkylguanidinium-based ionic liquid". *Nanoscale*, **8** (29): 13997, 2016.
181. MILANOV, A. P.; TOADER, T.; PARALA, H.; BARRECA, D.; GASPAROTTO, A.; BOCK, C.; BECKER, H.-W.; NGWASHI, D. K.; CROSS, R.; PAUL, S.; KUNZE, U.; FISCHER, R. A. & DEVI, A. "Lanthanide oxide thin films by metalorganic chemical vapor deposition employing volatile guanidinate precursors". *Chemistry of Materials*, **21** (22): 5443, 2009.
182. LITTERSCHEID, C.; KRÜGER, S.; EULER, M.; DREIZLER, A.; WICKLEDER, C. & ALBERT, B. "Solid solution between lithium-rich yttrium and europium molybdate as new efficient red-emitting phosphors". *J. Mater. Chem. C*, **4**: 596, 2016.
183. PUCHALSKA, M.; ZYCH, E.; SOBCZYK, M.; WATRAS, A. & DEREN, P. "Effect of charge compensation on up-conversion and UV excited luminescence of Eu<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> doped calcium aluminate CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>". *Materials Chemistry and Physics*, **147** (1-2): 304, 2014.
184. VEGARD, V. L. "Die konstitution der mischkristalle und die raumffüllung der atome". *Zeitschrift für Physik* **5**(1): 17, 1921.
185. YAN, X.; FERN, G. R.; WITHNALL, R. & SILVER, J. "Contrasting behaviour of the co-activators in the luminescence spectra of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanometre sized particles under UV and red light excitation". *Nanoscale*, **5** (3): 1091, 2013.
186. ZHU, H.; FANG, M.; HUANG, Z.; LIU, Y. G.; CHEN, K.; MIN, X.; MAO, Y. & WANG, M. "Photoluminescence properties of Li<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphor with high color purity for white LEDs applications". *Journal of Luminescence*, **172**: 180, 2016.
187. SILVER, J.; MARTINEZ-RUBIO, M. I.; IRELAND, T. G.; FERN, G. R. & WITHNALL, R. "Yttrium oxide upconverting phosphors. 3.

- Upconversion luminescent emission from Europium-doped Yttrium Oxide under 632.8 nm light excitation". *J. Phys. Chem. B* **105**: 9107, 2001.
188. YOU, W.; XIAO, Z.; LAI, F.; YE, X.; ZHANG, Q.; JIANG, H.; WANG, C.; LIAO, J.; LIU, X. & ZHONG, S. "Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor". *Journal of Materials Science*, **51** (11): 5403, 2016.
189. SHI, S.; LIU, X.; GAO, J. & ZHOU, J. "Spectroscopic properties and intense red-light emission of  $(\text{Ca}, \text{Eu}, \text{M})\text{WO}_4$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Li}$ )". *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **69** (2): 396, 2008.
190. HUANG, J.; XU, J.; LUO, H.; YU, X. & LI, Y. "Effect of alkali-metal ions on the local structure and luminescence for double tungstate compounds  $\text{AEu}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )". *Inorganic chemistry*, **50** (22): 11487, 2011.
191. CHENG, F.; XIA, Z.; MOLOKEEV, M. S. & JING, X. "Effects of composition modulation on the luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Lu}(\text{MoO}_4)_2$  solid-solution phosphors". *Dalton Trans.*, **44**: 18078, 2015.
192. FENG, X.; FENG, W.; XIA, M.; WANG, K.; LIU, H.; DENG, D.; QIN, X.; YAO, W. & ZHU, W. "Co-precipitation synthesis, photoluminescence properties and theoretical calculations of  $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors". *RSC Adv.*, **6** (18): 14826, 2016.
193. KESKAR, M.; GUPTA, S. K.; PHATAK, R.; KANNAN, S. & NATARAJAN, V. "Optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated thorium molybdate and thorium tungstate: Structure, local symmetry and photophysical properties". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **311**: 59, 2015.
194. YI, S.-S.; BAE, J. S.; SHIM, K. S.; JEONG, J. H.; PARK, J.-C. & HOLLOWAY, P. H. "Enhanced luminescence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  thin-film phosphors by Li doping". *Applied Physics Letters*, **84** (3): 353, 2004.
195. LOPEZ, O. A.; MCKITTRICK, J. & SHEA, L. E. "Fluorescence properties of polycrystalline  $\text{Tm}^{3+}$ -activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Tm}^{3+}\text{-Li}^+$  co-activated  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in the visible and near IR ranges". *Journal of Luminescence* **71**: 1, 1997.
196. LIU, B.; GU, M.; LIU, X.; HAN, K.; HUANG, S.; NI, C.; ZHANG, G. & QI, Z. "Enhanced luminescence through ion-doping-induced higher energy phonons in  $\text{GdT}a\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor". *Applied Physics Letters*, **94** (6): 94, 2009.

197. LIU, C. & LIU, J. "Judd–Ofelt intensity parameters and spectral properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals". *J. Phys. Chem. B* **110**: 20277, 2006.