UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

Instituto de Química - Campus de Araraquara

JULIANA DE MACEDO TAVARES

LUMINESCÊNCIA DE EURÓPIO OU DE MANGANÊS EM DISSILICATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO:

de sondas espectroscópicas a materiais para sensores

Araraquara

2026

JULIANA DE MACEDO TAVARES

LUMINESCÊNCIA DE EURÓPIO OU DE MANGANÊS EM DISSILICATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO:

de sondas espectroscópicas a materiais para sensores

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Mestra em Química.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos

Araraquara
2026

T231l

Tavares, Juliana de Macedo
Luminescência de európio ou de manganês em dissilicato de cálcio e magnésio : de sondas espectroscópicas a materiais para sensores / Juliana de Macedo Tavares. -- Araraquara, 2026
90 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Marian Rosaly Davolos

1. Terras raras. 2. Metais de transição. 3. Termometro e termometria. 4. Sondas fluorescentes. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa poderá ampliar o conhecimento sobre materiais luminescentes e a relação entre composição, estrutura e propriedades ópticas, contribuindo para o desenvolvimento de silicatos aplicáveis à iluminação de estado sólido e ao sensoriamento de temperatura. Os resultados poderão favorecer eficiência energética e inovação tecnológica, alinhados aos ODS 7 e 9.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research may expand knowledge of luminescent materials and the relationship between composition, structure and optical properties, contributing to the development of silicates applicable to solid-state lighting and temperature sensing. The results may favor energy efficiency and technological innovation, in line with SDG 7 and 9.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Luminescência de Európio ou de Manganês em Dissilicato de Cálcio e Magnésio: de sondas espectroscópicas a materiais para sensores

AUTORA: JULIANA DE MACEDO TAVARES
ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:

Prof.ª Dr.ª MARIAN ROSALY DAVOLOS (Participaçao Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / UNESP / Câmpus de Araraquara - IQAr

Dr. VERÔNICA DE CARVALHO TEIXEIRA (Participaçao Virtual)
Laboratório Nacional Luz Síncrotron / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - LNLS

Prof. Dr. FERNANDO APARECIDO SIGOLI (Participaçao Presencial)
Departamento de Química Inorgânica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 08 de setembro de 2026.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	Juliana de Macedo Tavares 11/10/2002
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas	Tavares, Juliana M. Tavares, J.M.
Endereço profissional	Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica Rua Francisco Degni, 55 Quitandinha, Araraquara – SP CEP 14800-900 Telefone: (16) 3301-9748
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/2419550066072698
ORCID	https://orcid.org/0000-0003-4166-464X
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2020/2023	Bacharelado em Química Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" — Unesp, Instituto de Química, Campus de Araraquara

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 46., 2023, (Águas de Lindoia). Síntese de dissilicato de magnésio e cálcio dopado com manganês e estudo das propriedades espectroscópicas. 2023. (Painel).

Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 35., 2023, (Araraquara). Síntese e caracterização do dissilicato de cálcio e magnésio como material luminescente para aplicação em LED de luz branca quente. 2023. (Painel).

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 47., 2024, (Águas de Lindoia). Luminescence spectroscopy to elucidate site selection of manganese in doped akermanite structure. 2024. (Painel).

International Symposium of Luminescence Spectroscopy, 20., 2024, (Foz do Iguaçu). Evaluation of the incommensurate to commensurate phase transition in $Ca_2MgSi_2O_7$ by Mn^{2+} luminescence spectroscopy. 2024. (Painel).

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 48., 2025, (Campinas). Åkermanite doped with Europium (III) as a luminescent temperature sensor. 2025. (Painel).

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 49., 2026, (Campinas). Temperature-dependent photoluminescence properties of $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}. 2026. (Painel).

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio incondicional e aos meus amigos por tornarem esse caminho menos solitário.

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação não teria sido possível sem o apoio de diversas pessoas e instituições, às quais dedico meus sinceros agradecimentos. Em primeiro lugar, à Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos, minha orientadora, por acreditar no meu potencial, pela paciência nas discussões e por ter-me apresentado ao mundo da luminescência. Ao professor Luís Carlos por aceitar a supervisão durante o estágio na Universidade de Aveiro e à professora Rute por toda a atenção e discussão sobre os resultados. À Sílvia, à professora Sandra e Rita por todo o auxílio na parte experimental durante a minha estada na Universidade de Aveiro. Agradeço ainda ao professor Éverton, pela ajuda despendida na análise e interpretação de dados, além das discussões dos fenômenos físicos.

Agradeço ao GFQM-IQ e à Neide pelas medidas de Difração de Raios X, ao Rafael pelas medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho e à Marina pelas medidas de calorimetria. Ao professor Fernando Sigoli e ao Sérgio, pela permissão e instrução na utilização dos equipamentos no Laboratório Institucional de Espectroscopia do Centro de Equipamentos Multiusuário do Instituto de Química da Unicamp.

Agradeço também o suporte institucional e financeiro que viabilizou a realização dessa pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processos nº 2024/02532-4 e 2025/07426-0.

Ao Laboratório de Materiais Luminescente, tanto aos atuais membros, quanto àqueles que já finalizaram seu trajeto pelo grupo de pesquisa: Catarina, Júlia, Ana Catarina, Gabriel, Guilherme, Rodolpho e Alessandro. As trocas durante as reuniões de grupo foram fundamentais para o aprimoramento do trabalho.

Aos meus amigos, Amanda, Guilherme, pelos tempos de descontração e desabafos pelo IQ e por Araraquara, e torço para que cada um tenha uma ótima jornada acadêmica. Ao André, por quem rapidamente criei afeto e constantemente me lembra que existe vida fora do laboratório.

Não há palavras que traduzam minha gratidão à minha família, que sempre investiu na minha educação, não só com dinheiro, mas com apoio e incentivo, mesmo que à distância, em cada decisão. Se cheguei até aqui é porque vocês tornaram esse caminho possível.

“Não disse que seria fácil. Disse que valeria a pena“

(Dom Bosco)

RESUMO

Os materiais luminescentes cercam o cotidiano da vida contemporânea nas mais diversas aplicações, que abrangem desde a iluminação a sistemas antifalsificação. Esses podem ser constituídos por diferentes tipos de compostos, sendo uma parcela significativa composta por materiais inorgânicos dopados com centros ativadores. Os silicatos, empregados como matrizes hospedeiras, apresentam a vantagem do seu baixo custo, a possibilidade de operação em altas temperaturas e elevada resistência química e física. Nesse contexto, este trabalho investigou os sistemas $Ca_2MgSi_2O_7$ dopado com Eu^{3+}, Eu^{2+} ou Mn^{2+}, com ênfase em suas propriedades luminescentes em função da temperatura. As amostras foram caracterizadas por meio da difração de raios X e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. A transição da fase incomensurável para a fase normal de algumas amostras foi observada por calorimetria diferencial de varredura, ocorrendo entre 80 e 85 °C, dependendo da composição. As características das emissões do Eu^{3+} permitiram inferências acerca dos sítios cristalográficos ocupados nas fases de interesse e espúria. Ademais, foram observadas, em temperaturas superiores a 100 °C, a presença das transições provenientes do $^5D_1$, cuja intensidade aumentou em relação às transições provenientes do nível $^5D_0$, uma vez que são termicamente acopladas. A realização das sínteses com o cadinho completamente tampado e sob atmosfera redutora formada *in situ* pela combustão incompleta de carvão ativado permitiu reduzir as etapas de cominuição e aquecimento a uma única etapa e mostrou-se eficaz para a redução quase completa de Eu^{3+} a Eu^{2+}. O material dopado com Eu^{2+} apresentou luminescência persistente da banda verde amarelada, em torno de 540 nm, com duração da ordem de segundos. Essa propriedade foi observada mesmo sem a adição de codopantes ou a indução de defeitos adicionais na matriz. Por sua vez, o Mn^{2+} provou-se sensível à transição da fase incomensurável para a normal. A partir das razões entre as intensidades das emissões desse ativador, observadas em 590 e 690 nm nos espectros de emissão obtidos entre 29 e 100 °C (302 e 373 K), foi estimada uma temperatura de transição de 85,1 °C, em concordância com o resultado obtido por calorimetria diferencial de varredura. Os resultados evidenciam a influência da estrutura e da temperatura nas propriedades luminescentes do sistema $Ca_2MgSi_2O_7$ e destacam seu potencial para aplicações em materiais luminescentes e sensoriamento de temperatura.

Palavras-Chave: terras raras; metais de transição; propriedades ópticas; sondas espectroscópicas; termometria.

ABSTRACT

Luminescent materials are ubiquitous in contemporary life, serving a wide range of applications from lighting to anti-counterfeiting systems. These materials can consist of various types of compounds, with a significant portion being inorganic materials doped with activator centers. Silicates, used as host matrices, offer advantages such as low cost, the ability to operate at high temperatures, and high chemical and physical resistance. In this context, this study investigated $Ca_2MgSi_2O_7$ systems doped with Eu^{3+}, Eu^{2+}, or Mn^{2+}, focusing on their temperature-dependent luminescent properties. The samples were characterized using X-ray diffraction and infrared absorption vibrational spectroscopy. The transition from the incommensurate phase to the normal phase in some samples was observed via differential scanning calorimetry, occurring between 80 and 85 °C, depending on the composition. The characteristics of Eu^{3+} emissions allowed for inferences regarding the crystallographic sites occupied in the phases of interest and impurity phases. Furthermore, at temperatures above 100 °C, transitions originating from the $^5D_1$ level were observed, whose intensity increased relative to transitions from the $^5D_0$ level, as these levels are thermally coupled. Performing the synthesis with a fully sealed crucible under a reducing atmosphere generated *in situ* by the incomplete combustion of activated charcoal allowed the comminution and heating processes to be combined into a single step and proved effective for the near-complete reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+}. The Eu^{2+}-doped material exhibited persistent luminescence in the yellow-green band (around 540 nm) with a duration on the order of seconds. This property was observed even without the addition of co-dopants or the induction of additional defects in the matrix. In turn, Mn^{2+} proved sensitive to the transition from the incommensurate to the normal phase. Based on the intensity ratios of this activator emissions, observed at 590 and 690 nm in emission spectra obtained between 29 and 100 °C (302 and 373 K), a transition temperature of 85,06 °C was estimated, consistent with the result obtained via differential scanning calorimetry. The results demonstrate the influence of structure and temperature on the luminescent properties of the $Ca_2MgSi_2O_7$ system and highlight its potential for applications in luminescent materials and temperature sensing.

Keywords: rare earths; transition metals; optical properties; spectroscopic probes; thermometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Diagrama de coordenadas configuracionais genérico representando os processos de excitação e de emissão entre dois estados eletrônicos para sistemas com **(a)** grande e **(b)** pequeno deslocamento Stokes. 17

Figura 2 Diagrama parcial de energia do Eu^{3+} exemplificando a magnitude da influência da repulsão intereletrônica (termos), do acoplamento *spin*-orbital (níveis) e do campo cristalino (subníveis). As setas partindo dos níveis $^5D_1$ e $^5D_0$ simbolizam as principais emissões detectadas desse ativador. 22

Figura 3 Diagrama genérico representando a energia das configurações $4f^n$ e $5d$ de íons lantanídeos. É observada a maior influência dos íons ligados no deslocamento centroide sobre os orbitais $5d$, em comparação aos orbitais $4f$ e o desdobramento do campo ligante ($10Dq$) mais pronunciado quando maior a força do campo. 25

Figura 4 Diagrama qualitativo do modelo de luminescência persistente baseado em armadilhamento de elétrons. 26

Figura 5 Diagrama Tanabe-Sugano para a configuração d_5. 27

Figura 6 Estrutura de $Ca_2MgSi_2O_7$ vista ao longo dos eixos **(a)** [100] e **(b)** [001]. Imagem construída com os dados cristalográficos da base de dados *American Mineralogist Crystal Structure Database* código 0008517. 29

Figura 7 Esquema ilustrando as etapas para a síntese das diferentes composições de dissilicato de cálcio e magnésio. 35

Figura 8 Difratogramas de raios X do material sem dopantes após o primeiro (em azul escuro) e segundo (em azul claro) tratamentos térmicos a 1350 °C e 1325 °C (em laranja) comparados ao padrão COD 00-900-6116. 39

Figura 9 Difratogramas de raios X de $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a **(a)** 1350 °C e **(b)** $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ após tratamentos térmicos a 1350 e 1325 °C comparados ao padrão COD 00-900-6116. 40

Figura 10 Difratogramas de raios X de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2MgSi_2O_7$ após o primeiro e segundo tratamentos térmicos com o sistema aberto e após o primeiro (em verde) com o sistema fechado comparados ao padrão COD 00-900-6116. . 41

Figura 11 Diagrama de Ellingham mostrando a energia livre de Gibbs para a formação de alguns óxidos metálicos e a formação de CO a partir de C (letra "a"em verde), a formação de CO_2 a partir de C (letra "b"em azul) e a formação de CO_2 a partir de CO (letra "c"em rosa). 42

Figura 12 Difratogramas de raios X de $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a **(a)** 1350 °C comparados ao padrão COD 00-900-6116. 43

Figura 13 Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de $Ca_2MgSi_2O_7$ após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a 1350 e 1325 °C. 45
Figura 14 Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, **(a)** após o primeiro tratamento térmico a 1350 °C e **(b)** após o segundo tratamento térmico a 1350 e 1325 °C comparados a $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ sintetizado a 1325 °C com único tratamento térmico. . 46
Figura 15 Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2MgSi_2O_7$ após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a 1325 °C com o sistema aberto e após o primeiro com o sistema fechado. 47
Figura 16 Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de **(a)** $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, após o primeiro tratamento térmico e **(b)** após o segundo tratamento térmico a 1350 °C. 48
Figura 17 Fluxo de calor, após remoção da linha base, das amostras $Ca_2MgSi_2O_7$ (em azul), $(Ca_{0,97}Eu^{3+}_{0,02})_2MgSi_2O_7$ (em verde), e $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025}Si_2O_7$ (em vermelho). 49
Figura 18 Espectros de excitação, monitorando em 616,5 ou 615 nm, e de emissão, excitados em 393,5 nm, em temperatura ambiente de $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, sintetizados a 1350 °C após o **(a)** primeiro e o **(b)** segundo tratamento térmico em comparação a $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ sintetizado a 1325 °C. 51
Figura 19 Curva de decaimento de estado excitado de $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ excitado em 393,5 e monitorado em 616,5 nm em temperatura ambiente e o ajuste triexponencial. O inset traz a curva plotada em escala semi-logarítmica. . 52
Figura 20 Espectros de excitação monitorados em 616,5 nm e de emissão excitado em 393,5 nm obtidos em temperatura ambiente de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizados a 1350 °C (em laranja) e 1325 °C (em ciano). 53
Figura 21 Espectros de emissão, com excitação em 393,7 nm, de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizados a 1350 °C na faixa de 298 a 373 K, o inset é um zoom da região de 525 a 575 nm. 54
Figura 22 Espectros de emissão, com excitação em 393,5 nm, de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizado a 1325 °C na faixa de 373 a 837 K (100 a 564 °C). Os mesmos espectros normalizados pelo valor de intensidade máxima estão no gráfico inserido no canto superior esquerdo. 55
Figura 23 **(a)** Razão entre $^5D_1$ e $^5D_0$ (Δ) em função do inverso da temperatura ajustado na região de 373 a 837 K,**(b)** a sensibilidade relativa e a **(c)** incerteza na temperatura calculada de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizado a 1325 °C. . 55
Figura 24 **(a)** Áreas integradas das bandas de emissões de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizado a 1325 °C em função da temperatura, e**(b)** a primeira e a **(c)** segunda derivadas. 56

Figura 25 Espectros de excitação, monitorado em 611,2 nm (curva tracejada), e de emissão, excitados em 394 e obtidos a 12 K da amostra de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizada a 1325 °C. 57
Figura 26 Espectros de excitação, monitorados em 611,5 nm (curva tracejada), e de emissão, excitados em 394 (curvas sólidas) normalizada obtidos na faixa de 12 a 300 K de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizada a 1325 °C. O inset apresenta os espectros sem normalização, com a intensidade dos espectros de emissão multiplicada por 170. 58
Figura 27 Deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em função da temperatura na faixa de 12 a 300 K de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizada a 1325 °C. O inset traz os espectros de emissão com intensidade normalizada na região da transição. 59
Figura 28 Espectros de excitação, monitorando as emissões em 452, 540 ou 615 nm, e de emissão, excitando em 320, 340, 393,5 ou 405 nm, em temperatura ambiente de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ sintetizados a 1350 °C depois do **a)** primeiro e do **b)** segundo tratamento térmico. 60
Figura 29 Espectros de excitação, monitorando as emissões em 452, 545 ou 615 nm, e de emissão, excitando em torno de 340, 393, 400 ou 470 nm, em temperatura ambiente de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ sintetizados a 1325 °C depois do primeiro tratamento térmico **a)** com cadinho aberto e **b)** fechado. . . . 62
Figura 30 Espectros de excitação, monitorado em 551 nm, e de emissão, com excitação em 275 nm, de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ sintetizados a 1325 °C depois do primeiro tratamento térmico com cadinho fechado obtidos entre 11 e 300 K com a emissão multiplicada em 500 vezes. 64
Figura 31 Intensidade da emissão, excitando em 275 nm, de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ em função da temperatura. 65
Figura 32 Deslocamento do baricentro da banda de emissão de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ excitado em 275 nm em função da temperatura. 66
Figura 33 Curva de decaimento de estado excitado de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ após excitação em 275 nm por 5 segundos e monitorada a emissão em 540 nm obtida em temperatura ambiente. 67
Figura 34 Espectros de excitação e de emissão de $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$ com x = 0 e 0,025 em temperatura ambiente normalizados pela intensidade máxima. Os espectros de excitação foram obtidos monitorando as emissões em 693 e 590 nm para a amostra dopada e em 478 nm para a amostra sem dopante, e as amostras foram excitadas em 408 nm para os espectros de emissão. . 69
Figura 35 Orbitais *d* nos sítios antiprisma quadrado e tetraedro. 70
Figura 36 Espectros de emissão de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ excitado em 408 nm obtidos entre 302 e 373 K e apresentados em **(a)** 2D e **(b)** 3D. 71

Figura 37 **(a)** Razão entre as áreas das bandas de emissão de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ excitado em 408 nm entre 302 e 373 K (29 a 100 °C) e **(b)** a razão entre as emissões provenientes do ativador (centradas em 590 e 690 nm) após regressão linear das duas regiões. 72
Figura 38 Deslocamento das três bandas decompostas dos espectros de emissão de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ entre 302 e 373 K (29 a 100 °C). 73
Figura A.1 Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados nas temperaturas de 1375, 1360, 1350 e 1325 ºC em comparação ao padrão JCPDS 83-1815. . 88
Figura A.2 Curvas de decaimento de estado excitado para as amostras $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05 excitadas em 393,5 nm com emissão fixada em 615 nm. 89
Figura A.3 Espectros de emissão de $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05 excitadas em 408 nm. 90
Figura A.4 Espectros de excitação, monitorando as emissões em 695 e 589 nm, e de emissão, excitados em 408 nm, de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ antes e depois do segundo tratamento térmico. 90

LISTA DE SÍMBOLOS

π	Orbital molecular π, formado pela sobreposição paralela de dois orbitais p
$\|i\rangle$	Notação de Dirac para um estado quântico i
ν	Nível vibracional de um estado eletrônico
Q_i	Distância internuclear de equilíbrio em um estado i
E_{exc}	Energia de excitação
E_{em}	Energia de emissão
τ	Tempo de vida do estado excitado
ϕ	Rendimento quântico
N	População no estado excitado
A_{total}	Probabilidade de decaimento total
A_{rad}	Probabilidade de decaimento radiativo
N_0	População inicial no estado excitado
A_{nrad}	Probabilidade de decaimento não radiativo
ΔE	Diferença de energia
k_b	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
Δ	Parâmetro termométrico
θ	ângulo

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**16**
1.1	LUMINESCÊNCIA	16
1.2	EURÓPIO	21
1.2.1	Európio trivalente	21
1.2.2	Európio divalente	24
1.3	MANGANÊS	26
1.3.1	Manganês divalente	26
1.4	DISSILICATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO	28
1.4.1	Fase incomensurável	29
1.4.2	Aplicações	30
2	**OBJETIVOS**	**34**
3	**MATERIAIS E MÉTODOS**	**35**
3.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO	36
3.2.1	Fotoluminescência em alta temperatura	36
3.2.2	Fotoluminescência em baixa temperatura	37
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**38**
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	38
4.1.1	Difração de raios X	38
4.1.2	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	44
4.1.3	Calorimetria diferencial de varredura	48
4.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	50
4.2.1	Európio trivalente: termômetro luminescente	50
4.2.2	Európio divalente: luminescência persistente	59
4.2.3	Manganês divalente: sonda espectroscópica	68
5	**CONCLUSÃO**	**74**
	REFERÊNCIAS	**77**
	APÊNDICE A – RESUMO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO	**88**

1 INTRODUÇÃO

Os materiais luminescentes, definidos como sistemas capazes de converter diferentes formas de energia em radiação eletromagnética além da radiação de natureza puramente térmica, [1] estão amplamente presentes no cotidiano contemporâneo, frequentemente de modo pouco perceptível ao usuário. Esses materiais são empregados em displays, como telas de computadores e telefones celulares, em produtos fosforescentes utilizados para emissão prolongada de luz no escuro, bem como em diversas tecnologias de iluminação artificial. [1–3] Além disso, os materiais luminescentes podem ocorrer nos estados sólido, líquido ou gasoso e englobar uma ampla gama de classes de materiais, incluindo semicondutores, compostos orgânicos, compostos de coordenação e matrizes inorgânicas dopadas com íons emissores de luz. [2–4]

O estudo desses materiais é fundamental para aprimorar a eficiência de dispositivos de iluminação e de armazenamento de energia luminosa, por exemplo. Além das aplicações tecnológicas, as propriedades ópticas de alguns centros emissores de luz são, em maior ou menor grau, sensíveis ao ambiente químico em que estão inseridas, tornando-se ferramentas valiosas para o estudo estrutural. Por isso, primeiramente, devem ser introduzidos os conceitos básicos de luminescência.

1.1 LUMINESCÊNCIA

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), [5] a luminescência é a emissão espontânea de luz de uma espécie excitada eletronicamente ou vibracionalmente que não esteja em equilíbrio térmico com seu ambiente. Isso significa que a luminescência é diferente da emissão de corpo negro, que está relacionada à temperatura de um corpo. Portanto, para que esse fenômeno ocorra, é preciso que o sistema seja excitado por uma fonte externa de energia e é a partir da natureza dessa fonte que a luminescência pode ser classificada.

Alguns dos tipos de luminescência são: a catodoluminescência, cuja excitação é um feixe de elétrons, sendo observada nas antigas televisões de tubo; a eletroluminescência depende da aplicação de uma diferença de potencial no material, como em diodos emissores de luz (LED, *light emitting diode*); [1,3] a luminescência termoestimulada e determinados tipos de mecano-luminescência dependem do armazenamento de portadores de carga em armadilhas (também conhecidas como "*traps*"), sendo os portadores liberados por energia térmica ou força mecânica, respectivamente, por isso sendo melhor descritas por serem estimuladas por tais meios (ao invés de excitadas); [6–8] já a fotoluminescência, objeto principal deste trabalho, é resultado da excitação por radiação eletromagnética. [1,3]

Por sua vez, diversos tipos de sistemas podem ser fotoluminescentes. Moléculas orgânicas com ligações π conjugadas costumam apresentar emissão, assim como *quantum dots*, semi-condutores, defeitos estruturais (como centros F, que são vacâncias aniônicas ocupadas por

elétrons) e íons (desde $[UO_2]^{2+}$ e $[VO_4]^{3-}$ a cátions de metais de transição e de lantanídeos) inseridos em matrizes inorgânicas, em redes metalorgânicas ou compostos de coordenação. Esses sistemas apresentam mecanismos de transições ligeiramente diferentes; no entanto, de forma geral, a emissão é resultado da transição do estado excitado de menor energia para o estado fundamental. [3,4]

Os sistemas estudados envolvem uma matriz hospedeira inorgânica dopada com íons de metais da 1ª série de transição, Mn(II), ou metais de transição interna, Eu(II) ou Eu(III). Nessa situação, a principal emissão é de estados eletrônicos localizados dos dopantes. O mecanismo de luminescência pode ser melhor interpretado por um diagrama de coordenadas configuracionais como o apresentado na Figura 1.

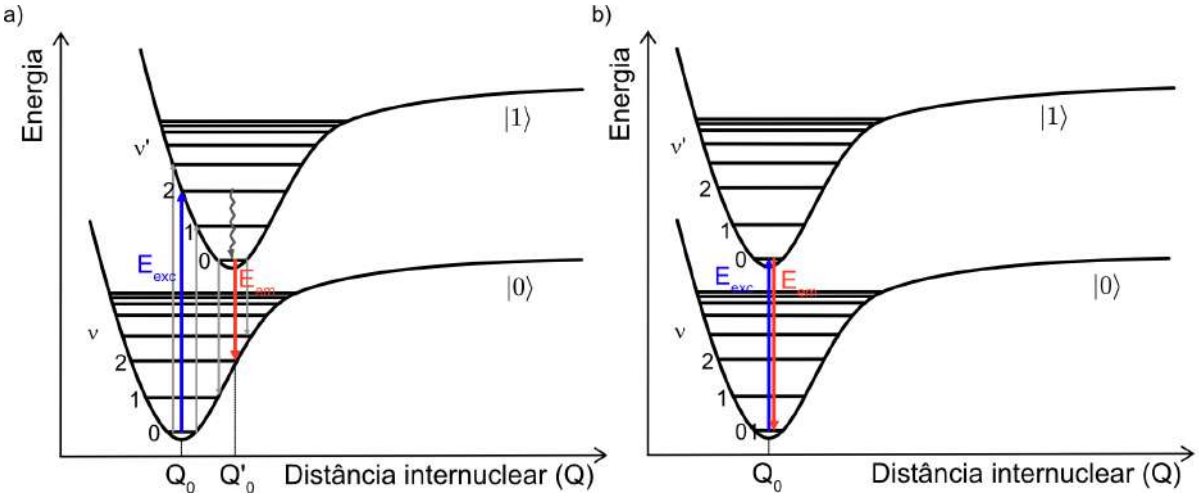


Figura 1 – Diagrama de coordenadas configuracionais genérico representando os processos de excitação e de emissão entre dois estados eletrônicos para sistemas com **(a)** grande e **(b)** pequeno deslocamento Stokes.
Fonte: Adaptado de Blasse (1994) [1] e Sigoli, Bispo Júnior e Sousa Filho (2022). [3]

No diagrama, tem-se a energia de cada estado eletrônico em função da distância internuclear entre o centro emissor e as espécies vizinhas. As curvas representam a energia potencial de cada estado, sendo $|0\rangle$ o estado fundamental e $|1\rangle$ o estado excitado, e as linhas horizontais, os níveis vibracionais (ν e ν') associados a eles. Q_0 e Q'_0 são as posições de equilíbrio desses estados, ou seja, a posição de mínima energia das curvas de potencial. [1–3,9,10]

O processo de excitação está representado pela seta azul (E_{exc}), correspondente à transição mais provável partindo do nível vibracional de menor energia do estado fundamental, o principal nível populado em temperatura ambiente. Nessa transição, o centro emissor absorve a energia e é promovido a um nível vibracional do estado excitado, sem alteração da distância internuclear. Isso ocorre porque, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, os núcleos, que são muito mais pesados que os elétrons, se movem muito mais lentamente, permanecendo praticamente parados durante a transição eletrônica. Em seguida, o sistema rapidamente dissipa energia na forma de transições vibrônicas para o nível vibracional menos energético do estado excitado (representado pela seta ondulada cinza). Essas transições, por ocorrerem sem a emissão de

radiação, são classificadas como transições não-radiativas. A emissão, ilustrada em vermelho como E_{em} na Figura 1, ocorre, como a excitação, de forma vertical (ou seja, sem deslocamento dos núcleos) para um nível vibracional do estado fundamental, que não necessariamente é o de menor energia. Posteriormente, a energia deve ser dissipada vibracionalmente, retornando o sistema à posição de equilíbrio do estado fundamental. [3,10,11]

O fato de a transição eletrônica ocorrer de forma vertical é conhecido como o princípio de Franck-Condon, sendo uma consequência direta da aproximação de Born-Oppenheimer. Em outras palavras, esse princípio decorre da grande diferença de massa entre os núcleos e os elétrons. Como os elétrons são mais leves, a velocidade da transição eletrônica é superior à da transição vibracional. Assim, os núcleos permanecem essencialmente estáticos durante a transição eletrônica e, somente após a mudança do campo de força imposto pelo novo estado eletrônico, passam a vibrar em torno da nova posição de equilíbrio. [9,12]

A intensidade de cada transições vibrônica, quando observada no espectro eletrônico, é determinada pela sobreposição das funções de onda dos níveis vibracionais envolvidos ($\langle \Psi_\nu | \Psi_{\nu'} \rangle$). [3,9,10,12] As posições com maior densidade de probabilidade dos níveis vibracionais se encontram nas extremidades próximas à curva de potencial (nos pontos de retorno clássicos), exceto para o nível vibracional fundamental (ν = 0 ou ν' = 0), cuja densidade de probabilidade máxima está no centro da curva. [13] Dessa forma, torna-se clara a razão pela qual as transições verticais, como as ilustradas no diagrama de coordenadas configuracionais, são as mais prováveis: são justamente aquelas com sobreposição máxima das funções de onda. [3,9]

Como parte da energia de excitação é dissipada em vibrações, percebe-se que a energia da emissão deve ser menor ou igual à energia da excitação. A diferença energética dos processos de excitação e de emissão entre os mesmos dois estados, por exemplo, a diferença entre E_{exc} e E_{em} dos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$ na Figura 1, é chamada de deslocamento Stokes. Nota-se que, quanto maior a diferença das posições de equilíbrio entre os estados fundamental e excitado (diferença entre Q_0 e Q'_0), maior será o deslocamento Stokes. [1–4,10]

O resultado de um maior deslocamento Stokes será um número maior de níveis vibracionais que se sobrepõem de maneira significativa, sendo observado o alargamento das bandas de absorção e de emissão (setas cinzas claro entre $|0\rangle$ e $|1\rangle$ na Figura 1a), pois embora menos prováveis de acontecer, as transições ainda ocorrem em posições um pouco maiores ou menores que Q_0 (ou Q'_0, para a emissão) resultando em energias ligeiramente diferentes de E_{exc} (ou E_{em}) representadas na figura em cinza claro. Em comparação, a Figura 1b representa o diagrama de coordenadas de um sistema sem deslocamento Stokes, na qual os máximos para ν = 0 se sobrepõem, sendo obtidas bandas mais finas nos espectros. Além disso, deslocamentos Stokes maiores favorecem a supressão térmica da luminescência pela sobreposição dos estados eletrônicos excitado e fundamental. [1,2,10]

O tipo de fotoluminescência até agora descrito é chamado de emissão do tipo Stokes (ou ainda "*downshifting*"), na qual a energia do fóton absorvido é maior que a do fóton emitido ($E_{exc} > E_{em}$). Ainda há sistemas nos quais um único fóton absorvido de maior energia emitem dois ou

mais fótons, mecanismo denominado conversão descendente de energia ("*downconversion*"). [3] A exceção é o mecanismo de conversão ascendente de energia ("*upconversion*"), no qual dois ou mais fótons de menor energia são absorvidos para gerar um único fóton de maior energia ($E_{exc} < E_{em}$), havendo diversas possibilidades de processos para esse mecanismo. [1] O enfoque dessa dissertação está no primeiro tipo de mecanismo, emissão do tipo Stokes, sendo os materiais excitados geralmente na região espectral do ultravioleta com emissões na região do visível.

A intensidade da absorção depende de regras de seleção resultantes da mecânica quântica. Essas regras determinam a probabilidade e são baseadas no *spin* do elétron nos estados envolvidos e na simetria desses estados. A regra de *spin* estabelece que transições entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, transições sem alteração de *spin*, são permitidas. A regra de paridade, também conhecida por regra de Laporte, aborda a simetria, sendo que a transição eletrônica por dipolo elétrico é permitida entre estados de paridades distintas em geometrias com centro de inversão, isso é, transições entre um orbital *f* e outro orbital *d* (transições interconfiguracionais) são permitidas, enquanto entre orbitais *f* ou entre orbitais *d* (transições intraconfiguracionais) não são permitidas. Em geometrias sem centro de inversão ocorre a relaxação dessa regra, uma vez que a paridade está relacionada a ser centrossimétrica ou não. [1,3,10,14]

Transições proibidas são menos prováveis apresentando menor coeficiente de absortividade e, consequentemente, menos intensas no espectro de absorção. No entanto, essas regras podem ser relaxadas. A primeira, por exemplo, por acoplamento *spin*-orbital observada em átomos mais pesados. Já a segunda regra pela quebra, mesmo que momentânea, da simetria favorecendo transições por dipolo elétrico forçado. [1,3]

Além dos parâmetros estáticos de energia, intensidade, largura e deslocamento Stokes discutidos até então, para a caracterização da emissão, há ainda o rendimento quântico (ϕ) e um dos parâmetros dinâmicos, o tempo de vida (τ). O tempo de vida é uma constante cinética que simboliza o inverso da probabilidade de transição. A taxa de desativação do estado excitado, sendo um processo cinético de primeira ordem, depende unicamente do número de espécies excitadas e é dada por uma equação diferencial ordinária: [1,3,4,10]

$$\frac{dN}{dt} = -A_{total}N \tag{1.1}$$

onde N é a população no estado excitado e a constante A_{total} contém as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo ($A_{total} = A_{rad} + A_{nrad}$). [3]

Desenvolvendo a Equação 1.1 ao integrar de um tempo inicial $t = 0$ até um instante t, sabendo que $A_{total} = 1/\tau$, tem-se:

$$N = N_0 e^{-tA_{total}} = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{1.2}$$

na qual o número de espécies no estado excitado decai exponencialmente com o tempo, sendo N_0 a população inicial ($t = 0$).

Portanto, com medidas dinâmicas de luminescência é possível calcular o valor para o tempo

de vida ($t = \tau$). Como dito, esse é inversamente proporcional à probabilidade de decaimento, de forma que transições proibidas apresentam um tempo de vida maior. Numericamente, τ equivale ao tempo necessário para que a população decaia para $1/e$ da quantidade inicial. [1,3] Para matrizes com mais de um sítio não equivalente, cada sítio apresenta o seu próprio tempo de vida. Isso pode resultar em curvas de decaimento bi- ou triexponenciais ($N(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$, como exemplo de decaimento triexponencial, na qual $\tau_{1,2,3}$ são os tempos de vida de cada sítio e $A_{1,2,3}$ são coeficientes pré-exponenciais relacionados às populações relativas de cada sítio), a depender do número de sítios e de a diferença de tempos de vida permitir a resolução de cada componente na curva de decaimento.

Por sua vez, o rendimento quântico de emissão (ϕ), como o nome sugere, é a relação entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, ou seja, a eficiência do processo de emissão frente aos processos de decaimento não radiativo. [1–3,14] A fórmula geral é dada por:

$$\phi = \frac{\text{fótons emitidos}}{\text{fótons absorvidos}} \tag{1.3}$$

Como os processos de decaimento não radiativos competem com o decaimento radiativo (emissão) impondo um limite aos materiais luminescentes, é importante minimizá-los. Um dos processos significativos é a supressão por temperatura. Retomando o diagrama de coordenadas configuracionais, quando há deslocamento Stokes entre os níveis excitado e fundamental, as curvas de potencial podem se intersectar. Em temperaturas superiores à 0 K, os elétrons populam níveis vibracionais mais energéticos conforme a distribuição de Boltzmann. Caso o nível vibracional do estado excitado, que coincide com um do estado fundamental, seja populado, o elétron é capaz de cruzar para o nível vibracional do estado fundamental e dissipar energia à matriz, decaindo de forma não radiativa. [1,2,10] Esse mecanismo de supressão térmica foi matematicamente formulado por Mott [11,15] e Seitz [16], levando como base que a probabilidade não radiativa é diretamente proporcional a um fator de Boltzmann, $A_{nrad} \propto e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}}$ (ΔE é a diferença de energia entre o menor nível vibracional do estado excitado e o ponto de cruzamento entre as curvas, k_b é a constante de Boltzmann e T, a temperatura) quanto maior a temperatura, maior é o efeito do mecanismo de desativação.

Para estados cujos mínimos das curvas estão na mesmo posição internuclear, o cruzamento não é possível. No entanto, se a diferença entre esses estados for igual ou menor que 4 a 5 vezes a energia de fônon (vibração) da matriz hospedeira, a energia armazenada no estado excitado do ativador pode ser transferida a modos vibracionais da matriz, sendo assim dissipada de forma não-radiativa. Esse mecanismo leva o nome de relaxação multifônon. [1,3,10,14] Consequentemente, a fim de contornar esse meio de desativação, matrizes com energia máxima de fônon baixas são ideais. [3,14]

Tem-se a possibilidade de haver uma curva de potencial que cruza com o estado excitado do ativador, mas que não pertence à mesma configuração. O emissor transfere a energia a centros supressores, como vacâncias, ativadores oxidados ou reduzidos, entre outros. [1,2]

Por fim, em casos de concentrações altas de centros emissores, por conta da curta distância entre eles, processos de transferência de energia ocorrem em maior grau. Consequentemente, o material torna-se suscetível a perdas de eficiência na emissão pelo aumento da probabilidade de dissipação da energia em um centro supressor, como defeitos estruturais acima descritos. [2,3,14]

Dentre as possíveis espécies que apresentam o fenômeno de luminescência, esse trabalho utiliza íons de lantanídeo e de metal de transição. Embora apresentem as características gerais para centros ativadores descritas acima, a singularidade dos luminóforos foi a responsável por desvendar diferentes aplicações para a mesma matriz hospedeira. Dessa forma, as seções a seguir trazem como foco o európio, o manganês e o dissilicato de cálcio e magnésio.

1.2 EURÓPIO

O európio, número atômico 63, é um dos lantanídeos mais estudados em se tratando de fotoluminescência. Apresenta orbitais 4*f* parcialmente preenchidos, sendo o estado de oxidação 3+ predominante, mas ainda assim com um estado 2+ que pode ser estabilizado, especialmente, em fase sólida. [1,3] Quando se trata da luminescência observada, esses dois estados de oxidação apresentam comportamentos completamente diferentes. Por isso, serão apresentados a seguir de forma separada.

1.2.1 Európio trivalente

O Eu^{3+} é um dos centros emissores mais aplicados nas áreas de iluminação e telas, além de apresentar características únicas que podem ser utilizadas para sondarem características estruturais do material em que está inserido. Sua luminescência típica na região espectral do laranja ao vermelho, principalmente, é resultado de transições intraconfiguracionais f - f do estado $^5D_0$ para os estados ^7F_J da configuração eletrônica $4f^6$, protegida do ambiente químico pelos orbitais com distribuição radial mais externa preenchidos $5s^2$ e $5p^6$. [1,3,14,17]

Como resultado, os orbitais 4*f* têm pouca participação na ligação química e uma menor influência do campo cristalino sobre os estados dessa configuração, apresentando bandas finas. [3,14] A fim de ilustrar o efeito de cada fator, a Figura 2 apresenta de forma qualitativa os desdobramentos observados em função da repulsão eletrônica, do acoplamento *spin*-orbital e do campo cristalino.

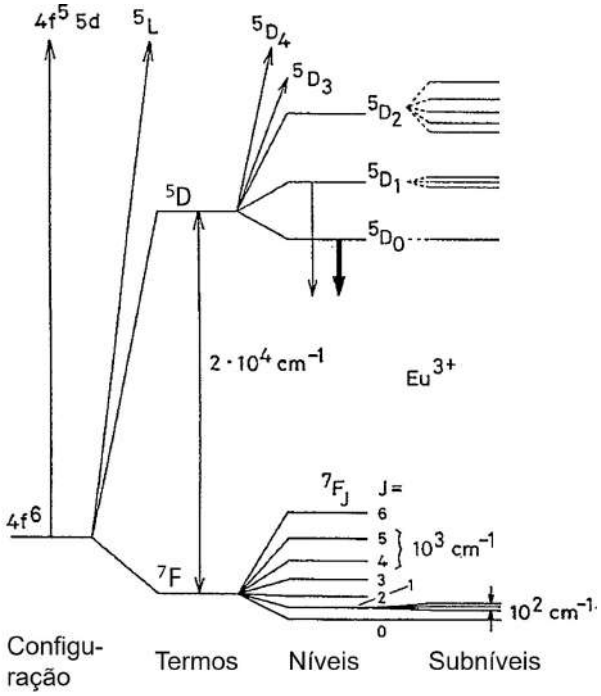


Figura 2 – Diagrama parcial de energia do Eu^{3+} exemplificando a magnitude da influência da repulsão intereletrônica (termos), do acoplamento *spin*-orbital (níveis) e do campo cristalino (subníveis). As setas partindo dos níveis $^5D_1$ e $^5D_0$ simbolizam as principais emissões detectadas desse ativador.
Fonte: Adaptado de Binnemans (2015). [17]

Tem-se na figura, à esquerda, os orbitais $4f^6$ do Eu^{3+}. A primeira interação a gerar o maior desdobramento é a repulsão eletrônica entre os elétrons na camada de valência, gerando os termos ^{2S+1}L, com separações energéticas na ordem de 10^4 cm^{-1}. O acoplamento *spin*-orbital promove outro desdobramento da ordem de 10^3 de cm^{-1} e cada configuração passa a ser descrita por $^{2S+1}L_J$. Os dois primeiros efeitos, além de mais expressivos, são resultado somente das interações do próprio íon livre. Por fim, na presença de um campo cristalino, o efeito da quebra de simetria esférica do Eu^{3+} pela interação dos elétrons 4^f com os elétrons dos ligantes, é a quebra da degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ em até 2J+1 subníveis com diferença energética na ordem de 10^2 cm^{-1}. [3,14,17]

Uma vez que o nível $^5D_0$ não é degenerado, a quebra de degenerescência observada nos espectros de emissão são provenientes unicamente da influência do campo cristalino sobre os estados ^7F_J (para $J \neq 0$). [1,17] Dessa forma, sua aplicabilidade ultrapassa o campo da tecnologia e é um ativador também importante no meio acadêmico por ser uma sonda espectroscópica.

Vale lembrar que suas transições são proibidas pela regra de seleção de paridade. Uma das principais formas para a sua relaxação é a mistura de orbitais de paridade diferente do 4*f* (como, os orbitais 5*d*), possível pela diminuição de simetria do campo cristalino. Ademais, as transições observadas nos espectros de excitação do Eu^{3+} são entre níveis de multiplicidade distintas, ou seja, são também proibidas por *spin*. [1,3,14,17]

Nos espectros de emissão, a transição de maior energia proveniente do $^5D_0$ é para o $^7F_0$,

é ainda proibida pela regra de seleção da teoria de Judd-Ofelt, que afirma que a transições de dipolo elétrico forçado deve apresentar uma diferença de $|\Delta J| = 2, 4, 6$ a partir de níveis com J = 0. A sua presença é somente identificada quando o Eu^{3+} se encontra em grupos pontuais de baixa simetria (C_{nv}, C_n ou C_s), nas quais perturbações do campo cristalino atuam. Acredita-se que nessas situações as perturbações promovam a mistura entre estados de transferência de carga e as funções de onda da configuração $4f^6$ ou a mistura de funções com valores de J diferentes gerando uma função de onda para o estado $^7F_0$ com contribuições de estados com J = 2, 4 e 6. [1,3,14,17] Uma vez que o estado $^7F_0$ não é degenerado, a presença de mais de uma componente no espectro indica a presença do ativador em sítios não equivalentes na matriz hospedeira.

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ difere-se das demais, pois ocorre por mecanismo de dipolo magnético (cujo operador se transforma como uma rotação, de paridade par, ao contrário do dipolo elétrico, de paridade ímpar), que é permitida pela regra de Laporte. Como consequência, sua probabilidade pouco depende do campo cristalino, de forma que sua intensidade não é influenciada por esse como as demais permitindo sua utilização como calibração para as outras transições. [3,17] Outra consequência desse fator é que em ambientes de alta simetria com centro de inversão, uma vez que as outras transições dependem do mecanismo de dipolo elétrico forçado, o espectro de emissão é dominado pela emissão alaranjada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A geometria do campo cristalino, no entanto, atua na quebra de degenerescência do nível $^7F_1$ gerando até 3 subníveis a depender da simetria. [1,3,14,17]

Tratada por transição hipersensível, a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é fortemente influenciada pela simetria do sítio e a polarizabilidade dos ânions a que o Eu^{3+} interage. Em simetrias sem centro de inversão, com o aumento da probabilidade do mecanismo de dipolo elétrico forçado, essa transição tende a ser a dominante. [1,3,14] O mecanismo mais aceito para justificar a hipersensibilidade dessa transição é o de acoplamento dinâmico, no qual envolve a indução de momentos de dipolo oscilantes nos íons ligados ao Eu^{3+} pelo campo elétrico da radiação de excitação. Dessa forma, os ligantes atuam como fontes secundárias de radiação, contribuindo para a excitação do centro emissor dependendo da natureza desses, o número de coordenação e a simetria do sítio cristalográfico. [3,17]

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, assim como a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, depende da mistura de funções com diferentes valores de J para ser mais intensa. Quando presente, em sistemas de baixa simetria, além de tornar-se ligeiramente mais intensa, pode ser composta de até 7 componentes. [3,17]

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, já ocorre na região do vermelho profundo entre 680-710 nm. Sua intensidade costuma ser menor que a da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, sendo uma exceção, sítios com simetria D_{4d}, cuja transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ supera as demais em intensidade. [3,17] Acredita-se que essa intensidade anômala seja resultado da própria sensibilidade a essa geometria e a ambientes altamente polarizáveis, [17,18] além da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ser proibida nesse grupo pontual, enquanto a outra é intensa pela ausência do centro de inversão. [17]

As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{5,6}$ são pouco intensas e estariam presentes comprimentos de onda pouco sensíveis para as fotomultiplicadoras de espectrofluorímetros com detecção no UV-Vis. [3,17]

As bandas de emissão provenientes de estados mais energéticos, como $^5D_1$, $^5D_2$ e $^5D_3$, podem ser observadas. No entanto, costumam apresentar menor intensidade uma vez que processos de decaimento não radiativo, tais como relaxação multifônon e relaxação cruzada (transferência de energia entre níveis ^5D_J - ^5D_J e $^7F_0$ - ^7F_J, como $^5D_1 \rightarrow {}^7F_4 = {}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$; $^5D_1 \rightarrow {}^5D_0 = {}^7F_2 \rightarrow {}^7F_4$ and $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3 = {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, através de íons Eu^{3+} próximos) tendem a rapidamente despopular tais estados para o $^5D_0$. Adicionalmente, algumas de suas transições ocorrem sobrepostas às transições mais intensas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, dificultando sua identificação em espectros não resolvidos no tempo. [3,17]

Para o processo de excitação, a fim de que haja uma absorção mais eficiente da radiação da fonte de excitação, o sistema é muitas vezes excitado por meio de um grupo absorvedor de luz, que pode, no caso de matrizes inorgânicas, ser o ânion ligado ao ativador ou um codopante com a função de sensibilizador. O primeiro envolve uma transição de transferência de carga (CT, *Charge Transfer*), mais especificamente, é uma transferência de carga do íon ligado para o metal. Como as transições são permitidas, o coeficiente de absortividade aumenta e a emissão do centro emissor é favorecida. [3]

A tendência a ser reduzido do Eu^{3+}, para atingir a configuração de camada semipreenchida do Eu^{2+}, é uma condição essencial para que ocorra a transição de transferência e que essa aconteça em energias baixas. Na região do ultravioleta, é comum para o estado de oxidação 3+, a presença de uma banda larga mais intensa que as transições intraconfiguracionais, por serem permitidas pela regra de seleção de Laporte. Essa banda é atribuída a transição de transferência de carga do ligante para o Eu^{3+}. A energia em que essa ocorre também depende da natureza do ânion, sendo ânions mais eletronegativos, menos propensos a realizar a transferência de carga e, consequentemente, maior é a energia dessa banda. [1,3,17]

1.2.2 Európio divalente

A configuração eletrônica do Eu^{2+} apresenta os orbitais f semipreenchidos, $[Xe]4f^7$. Essa configuração é estável, por conta da energia de troca da configuração de 7 elétrons desemparelhados com o mesmo spin. Dessa forma, esse lantanídeo pode ser estabilizado no estado de oxidação 2+, especialmente em matrizes adequadas. [3] As principais transições observadas ocorrem entre níveis derivados dos termos das configurações $4f$ e $5d$. Sendo essa uma transição permitida, é esperada uma alta absortividade molar, permitindo sua sobreposição sobre as transições f - f, além do tempo de vida intrínseco da transição d - f ser menor comparado ao tempo de vida da transições f - f do íon trivalente [1,2].

Uma vez que os orbitais $5d$ apresentam uma distribuição radial mais externa do que os demais orbitais preenchidos, eles interagem diretamente com os orbitais dos íons ligados. Portanto, as transições interconfiguracionais $4f^6(^7F_J)5d \leftarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ apresentarão bandas largas fortemente dependentes do ambiente químico. Observa-se que quanto maior a força de campo cristalino imposta, maior o desdobramento dos orbitais d e, consequentemente, menor a energia da emissão observada [1–3,14], como ilustrado na Figura 3. Dessa forma, a emissão pode ser modulada

desde componentes finas das transições f - f em campos mais fracos, em especial em baixas temperaturas, até uma banda larga (transição d - f) que varia do ultravioleta ao vermelho com base na simetria e força do campo cristalino [1,2,19].

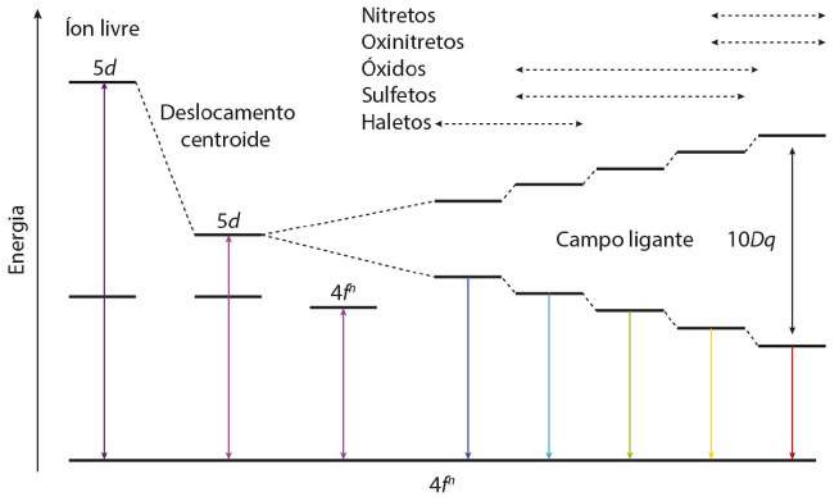


Figura 3 – Diagrama genérico representando a energia das configurações $4f^n$ e $5d$ de íons lantanídeos. É observada a maior influência dos íons ligados no deslocamento centroide sobre os orbitais $5d$, em comparação aos orbitais $4f$ e o desdobramento do campo ligante ($10Dq$) mais pronunciado quando maior a força do campo.
Fonte: Sigoli, Bispo Júnior e Sousa Filho (2022).

Nota-se na Figura 3 que o aumento da covalência na ligação química reduz o baricentro da energia do elétron $5d$ em relação ao do íon livre (deslocamento centroide) em razão do efeito nefelauxético. O próximo efeito ilustrado depende da simetria do sítio. O desdobramento do nível d foi representado em dois, mas esse pode desdobrar-se em até 5 para casos de baixa simetria e a extensão dessa quebra de degenerescência (a diferença energética entre cada nível, $10Dq$ na Figura 3) depende da força do campo cristalino [1–3].

Algumas matrizes dopadas com Eu^{2+} apresentam luminescência persistente. Esse fenômeno é caracterizado por um tempo de vida superior ao esperado pela luminescência convencional, podendo estender-se de segundos a horas após cessar a excitação. O mecanismo mais aceito para a sua ocorrência, ilustrado na Figura 4, inicia-se com a excitação do Eu^{2+} para o estado excitado, processo (1) na figura, que é fotoionizado a Eu^{3+} por conta da proximidade do estado excitado à banda de condução do material. Na banda de condução, o portador de carga encontra-se "livre"e pode ser capturado por defeitos (armadilhas, ou *traps*), como vacâncias, co-dopantes com a função de armazenar esse portador, Eu^{3+} não reduzido no processo de síntese, entre outros, processo (2). Por meio de energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira da armadilha (ΔE), o elétron aprisionado na armadilha (por exemplo, $Eu^{3+} + e^-$ que equivale a um Eu^{2+}) é lentamente liberado para a banda de condução novamente, que ao retornar ao $Eu^{2+} + h^+$ fotoionizado, processo (3), recombina-se com o buraco emitindo luz visível, processo (4) [20].

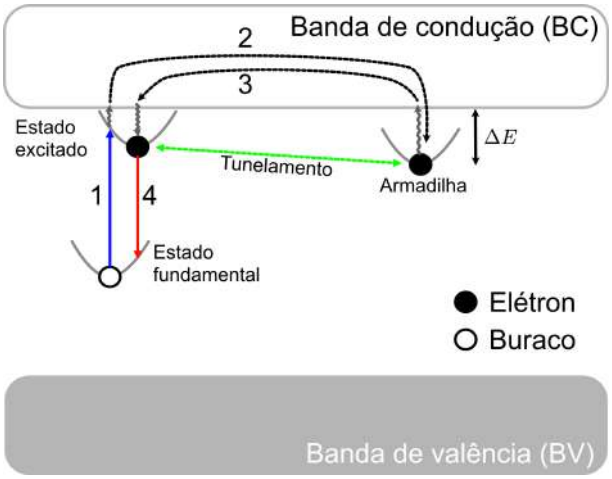


Figura 4 – Diagrama qualitativo do modelo de luminescência persistente baseado em armadilhamento de elétrons.
Fonte: Adaptado de Xu e Tanabe (2019).

Materiais com essa característica de armazenamento da energia de excitação também apresentam termoluminescência e mecanoluminescência, sendo a energia térmica ou mecânica o estímulo necessário para superar ΔE. [8]

1.3 MANGANÊS

O manganês é um elemento amplamente empregado em variados tipos de indústrias, desde a siderúrgica até em "pilhas secas", além de sua atuação como forte agente oxidante na forma de $KMnO_4$. Sua química é bastante variada por conta de seus variados estados de oxidação de (1- a 7+). [21] Já os materiais luminescentes baseados no manganês utilizam-se das emissões dos estados de oxidação entre 2+ e 5+, especialmente, os íons Mn^{2+} e Mn^{4+}. [10,22]

1.3.1 Manganês divalente

O Mn^{2+} apresenta configuração eletrônica [Ar]$3d^5$. Uma vez que o orbital se encontra semipreenchido, o Mn^{2+} é um dos estados de oxidação mais comumente encontrados, visto que é uma configuração estável [21]. As transições eletrônicas são intraconfiguracionais, mas dessa vez *d* - *d*, logo, são proibidas por regra de Laporte em sítios com centro de inversão, além de proibidas por *spin* em situações de campo cristalino fraco (*spin* alto). [1]

Em contraste com as transições intraconfiguracionais discutidas anteriormente para o íon Eu^{3+}, os orbitais 3*d* do manganês interagem com os orbitais advindos do grupo de ligantes e são fortemente influenciados pelo ambiente químico. Dessa forma, as suas transições são melhor compreendidas por diagramas de Tanabe-Sugano, que descrevem a energia dos estados em função da força do campo cristalino. [1,23]

A Figura 5 traz o diagrama para a configuração d^5 em simetria O_h ou T_d (sem o subscrito g). Observa-se que os termos do íon livre à esquerda são desdobrados em até $2L$ + 1 níveis, que são

caracterizadas por símbolos de Mulliken que indicam a representação irredutível de cada estado eletrônico. Suas energias variam com o a força do campo cristalino (Δ), sendo que sobre o eixo x (força de campo cristalino sobre o parâmetro de Racah B) estão os estados fundamentais em campo fraco e forte. [1,23]

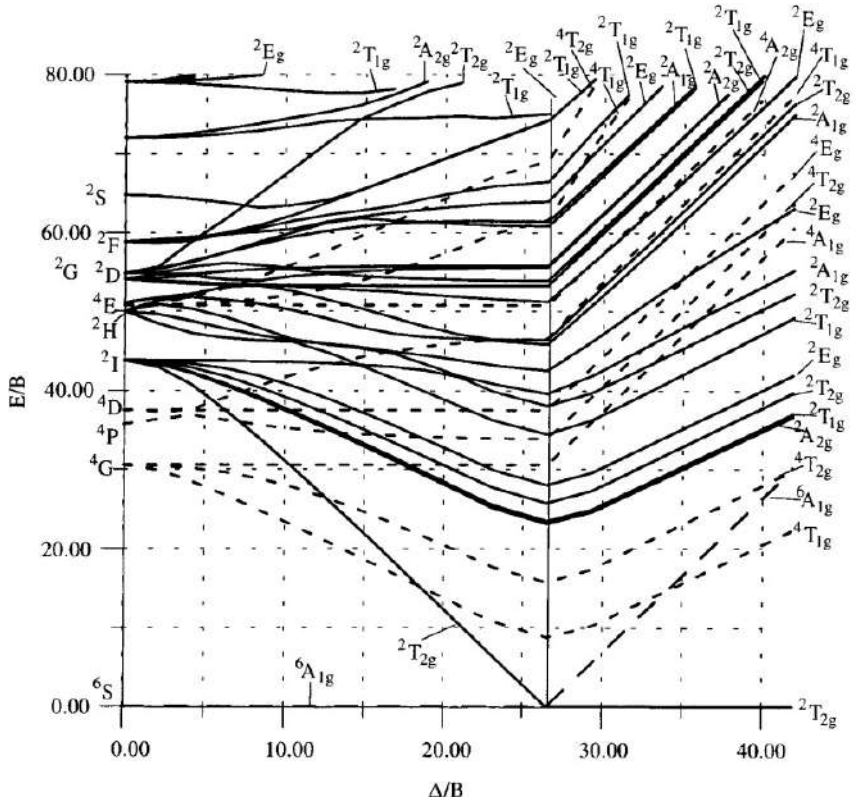


Figura 5 – Diagrama Tanabe-Sugano para a configuração d_5.
Fonte: Figgis e Hitchman (2000). [23]

A degenerescência dos estados excitados pode ser ainda mais removida em situações nas quais a simetria do sítio é distorcida, por exemplo, sendo que para os símbolos de Mulliken E e T no diagrama de Tanabe-Sugano (aplicado para simetria T_d e O_h) são dupla e triplamente degenerados, respectivamente. As larguras das bandas também podem ser estimadas pelo mesmo diagrama. Uma vez que a estrutura não é completamente estática, a força do campo cristalino apresenta certa oscilação, e quanto maior for a variação de energia experimentada por um estado em função de Δ, mais alargada será a transição no espectro. [1,23]

Observa-se que em força de campo cristalino fraca (à esquerda) o estado $^4T_1$ decresce à medida que Δ aumenta. Assim, tanto no espectro de excitação, bem como no espectro de emissão, é obtida uma banda larga proveniente das transições $^4T_1 \leftarrow {}^6A_1$ e $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$. Dessa forma, a emissão, em particular, pode ser modulada a depender do sítio ocupado pelo ativador, bem como variações na força do campo cristalino podem ser observadas por conta dessa característica. Em contrapartida, os estados $^4A_1$ e ^4E originam da mesma configuração ($t_2{}^3\ e^2$) somente com um elétron com *spin* oposto aos outros 4, a energia da transição é unicamente dependente da repulsão intereletrônica, sem mudanças na distância de equilíbrio das curvas de potencial e não sofre

efeitos da força de campo cristalino, sendo, portanto sua curva paralela ao eixo x no diagrama da Figura 5. [1,23]

Ademais, assim como o Eu^{3+}, pode haver transição de transferência de carga entre os ânions e o Mn^{2+} na região do ultravioleta. Quando essa está presente, a excitação por meio dela pode permitir maiores intensidades de emissão, já que é uma transição permitida, ocorrendo maior intensidade de absorção. Nesse processo há competição com processos não radiativos devido ao cruzamento das coordenadas relativas aos estados fundamental e excitado pela transição de transferência de carga. Dessa forma, nota-se a importância do sítio e da matriz hospedeira escolhida para esse ativador.

1.4 DISSILICATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO

O grupo das melilitas apresenta fórmula geral $X_2Y(A_2O_7)$, na qual X são cátions maiores (Ca, Na) em um sítio cristalográfico octacoordenado com geometria próxima de um antiprisma quadrado, e os sítios tetraédricos Y e A são cátions menores, sendo que esses comportam Mg^{2+}, Al^{3+} e Zn^{2+} no primeiro e Al^{3+} e Si^{4+} no segundo. [24–26] Uma série de soluções sólidas naturais são encontradas entre as duas composições finais, $Ca_2MgSi_2O_7$ (åkermanita) e $Ca_2Al_2SiO_7$ (gehlenita). [24,26]

Matrizes sintéticas apresentam morfologia similar às naturais, [26] sendo encontrados compostos com Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ln^{3+}, $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+}, Ge^{4+}, B^{3+}. [27] Nesse trabalho, $Ca_2MgSi_2O_7$ foi a matriz sintetizada. A unidade $[Si_2O_7]^{6-}$ formada pela fusão de dois tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ em um dos vértices (um dos oxigênios é compartilhado) classifica esses minerais como sorossilicatos. [28] As unidades de dissilicato ainda se ligam no mesmo plano aos tetraedros de Mg^{2+}, formando folhas distorcidas de tetraedros paralelas ao plano (001), que são interligadas por Ca^{2+} [26] formando uma estrutura tetragonal $P\bar{4}2_1m$. [24] A Figura 6 ilustra a matriz hospedeira selecionada vista ao longo dos eixos [100] e [001].

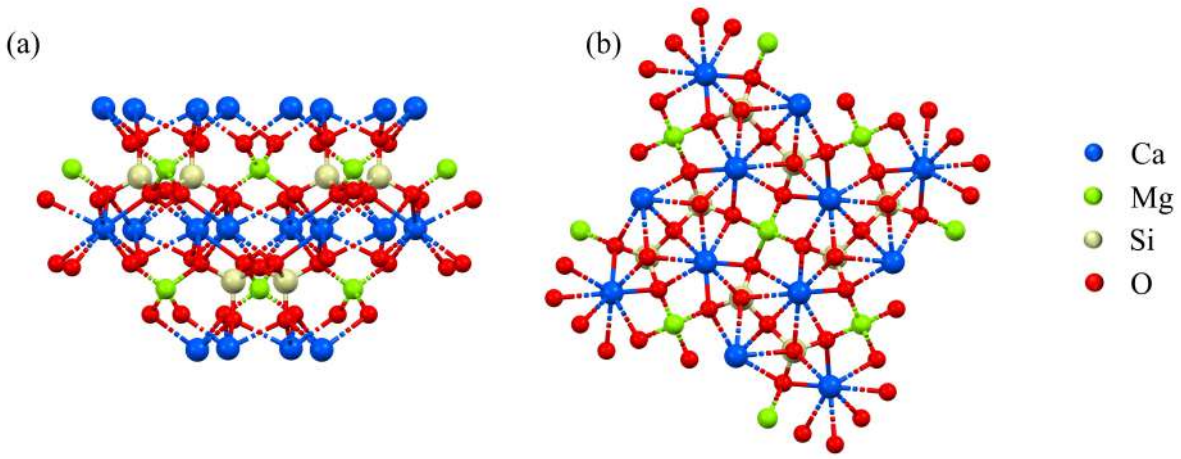


Figura 6 – Estrutura de $Ca_2MgSi_2O_7$ vista ao longo dos eixos **(a)** [100] e **(b)** [001]. Imagem construída com os dados cristalográficos da base de dados *American Mineralogist Crystal Structure Database* código 0008517.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Um aspecto peculiar observado de forma independente por Hemingway *et al.* [29] e Seifert *et al.* [30] foi a transição de uma fase incomensurável para a fase normal. O primeiro utilizou-se das técnicas de difração de raios X (DRX), difração de elétrons e calorimetria diferencial de varredura (DSC), sendo encontradas reflexões satélites nos difratogramas de raios X e de elétrons em temperatura ambiente que tinha sua intensidade reduzida com o aquecimento, além de um evento térmico na faixa de 74,4 e 84,8 °C. Já o segundo, além de reportar um evento térmico em aproximadamente 80 °C por meio de análise térmica diferencial (DTA), ainda estudou a resposta ao aquecimento por meio de espectroscopia Mössbauer em matrizes dopadas com Fe^{2+}, inicialmente eram observados dois sítios que se fundem em um durante a transição de fase.

As técnicas utilizadas para o estudo da transição da fase incomensurável vão além das técnicas de difração. [29–44] Como discutido, DSC [29,45] e espectroscopia Mössbauer [30,40] foram utilizadas, assim como ressonância magnética nuclear de Si com rotação de ângulo mágico, [45] microscopia eletrônica de transmissão, [30,31,38,46] calorimetria adiabática, [47] medidas de expansão térmica, [39,48] espectroscopia Brillouin, [49] espectroscopia de absorção no infravermelho polarizada e espectroscopia Raman. [50]

1.4.1 Fase incomensurável

A definição de cristal foi modificada com o passar do desenvolvimento das ciências e aprimoramento das tecnologias disponíveis. Atualmente, tem-se uma definição mais ampla do que as anteriores, fornecida pela União Internacional de Cristalografia (IUCr, *International Union of Cristallography*. Essa diz que cristais são sólidos que apresentam ordenamento de longa distância, de forma que apresentam padrões de difração discretos, mesmo que não haja periodicidade transacional tridimensional, como nos casos dos cristais aperiódicos. Cristais aperiódicos, por sua vez, não apresentam tal periodicidade tridimensional, mas podem ser descritos por métodos

cristalográficos desenvolvidos para esse tipo de estrutura e apresentam padrões de difração bem definidos. Dentro dessa última classificação são encontrados quasicristais, estruturas magnéticas incomensuráveis, cristais compósitos incomensuráveis e cristais modulados incomensuráveis, [51] como o $Ca_2MgSi_2O_7$.

Para as estruturas moduladas incomensuráveis, uma perturbação periódica (modulação) atua sobre a estrutura base com uma periodicidade da função de modulação que não condiz com a do retículo base, ou seja, o comprimento de onda da modulação não é um múltiplo racional dos parâmetros do retículo base. Como resultado, o padrão de difração desses compostos apresentam reflexões satélite ao redor das reflexões base que não podem ser indexadas utilizando apenas três números inteiros (h, k, l). Para a descrição das reflexões satélite é preciso adicionar dimensões independentes no espaço recíproco, passando a ser descritas pelas três dimensões comuns (a^*, b^* e c^*) acrescidas dos vetores da modulação (q_i), no âmbito da teoria do superespaço. [52–55] A modulação ocorre de duas formas: modulação ocupacional, na qual a probabilidade de ocupação dos átomos em dado sítio cristalográfico varia da estrutura base; ou modulação displaciva, resultante de deslocamentos dos átomos em relação a suas posições médias na estrutura base. [52,53]

O composto $Ca_2MgSi_2O_7$ apresenta modulação displaciva. Seifert *et al.* [30] sugere que a fase incomensurável é resultante do desajuste entre a camada tetraédrica e a camada do cátion que as liga. Camadas tetraédricas maiores para cátions menores no sítio de número de coordenação 8 resultam em uma estrutura tensionada que é aliviada pela distorção dos tetraedros e deslocamento do cátion octacoordenado. [30–36,45] Portanto, foi observado que a estabilidade da fase normal, sem modulação, é alcançada em temperaturas menores quanto menor o cátion no sítio tetraédrico ou quanto maior o cátion no sítio antiprisma quadrado. [30,37–39,46,47,56] Dessa forma, na estrutura de $Ca_2MgSi_2O_7$ podem ser encontrados sítios de Ca^{2+} de números de coordenação que variam de 6 a 8. [32,34,36,37,56] Uma vez que os ativadores são sensíveis ao ambiente químico no qual estão inseridos, eles podem sofrer influência dessa variedade de sítios e da transição da fase incomensurável para a fase normal.

1.4.2 Aplicações

Apesar dessa característica estrutural, $Ca_2MgSi_2O_7$ é bastante estudado nas mais diversas aplicações. Essas aplicações partem desde biocerâmicas para regeneração óssea [57,58] a mecanismos de segurança contra a falsificação. [59] Algumas das aplicações desse composto como matriz hospedeira para cátions que apresentam luminescência estão apresentadas na Tabela 1, juntamente com o centro emissor.

Tabela 1 – Aplicações de $Ca_2MgSi_2O_7$ como matriz hospedeira para centros luminescentes

Dopante	**Aplicação**	**Referência**
Eu^{2+}	Cintilador	60
Ce^{3+}/Eu^{2+}		61
Eu^{3+}	Bioimageamento	62
Gd^{3+}	Tratamento de psoríase	63
Eu^{2+}/TR^{3+}	Luminescência persistente	64–67
Eu^{2+}		68
Dy^{3+}		69
Eu^{2+}	Mecanoluminescência e/ou Termoluminescência	70–72
Eu^{2+}/Dy^{3+}		73–77
Dy^{3+}		78, 79
Tb^{3+}		80
Pr^{3+}		81
Eu^{3+}	*Display*	82
Tb^{3+}/Eu^{3+}		83
Sm^{3+}		84
Eu^{2+}	Anti-falsificação	59
Eu^{2+}/Dy^{3+}		85
Er^{3+}	*Up-conversion*	86
Nd^{3+}/Na^{+}	Laser de onda contínua	87, 88
Sm^{3+}	Iluminação no estado sólido e laser	89
Eu^{2+}	Iluminação no estado sólido	90–92
Eu^{3+}		93
Dy^{3+}/Eu^{3+}		94
$Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$		95
Ce^{3+}/Tb^{3+}		96
Eu^{2+}/Mn^{2+}		97
Dy^{3+}		98
Bi^{3+}/Eu^{3+}	Termometria	99

Tabela 1 – continuação

Dopante	Aplicação	Referência
Eu^{2+}		100
Ce^{3+}/Eu^{2+}		101

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Sensores de temperatura são uma das mais atuais aplicações de ativadores. Uma vez que a temperatura é um importante parâmetro termodinâmico, sua aferição precisa é importante. Os termômetros luminescentes destacam-se por permitir monitoramento remoto da temperatura, operar em condições extremas (de temperatura, pH, ambientes corrosivos, entre outras), não sofrer interferência de ruídos eletromagnéticos e apresentar elevada sensibilidade térmica. [3,22]

A termometria por fotoluminescência utiliza-se da sensibilidade de propriedades luminescentes (emissão, excitação ou tempo de vida) frente à variação de temperatura, sendo os principais métodos baseados na intensidade integrada de banda de excitação ou emissão; razão de intensidades de um par de transições; deslocamento do máximo de emissão de uma banda; variação na largura à meia altura de uma banda; modificações no tempo de vida do estado excitado; ou anisotropia de luminescência. [3]

Dentre as possibilidades de metodologia de funcionamento, os sensores raciométricos (razão entre duas transições) ganham destaque. Fatores que afetam a intensidade absoluta da medida, como concentração do sensor, falta de homogeneidade no material, oscilações da fonte de excitação ou dos detectores são contornados. [3,102]

A fim de determinar a performance do sensor de temperatura, é preciso determinar algumas figuras de mérito: sensibilidades absoluta e relativa, incerteza na temperatura e repetibilidade.

A sensibilidade absoluta corresponde à variação do parâmetro termométrico (Δ) provocada pela variação de um grau na temperatura, sendo expressa na unidade do parâmetro sobre Kelvin ou °C. [3,22,103,104]

$$S_a = \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \tag{1.4}$$

Para comparação entre diferentes sensores, a figura de mérito que permite comparação é a sensibilidade relativa. Essa é a sensibilidade absoluta normalizada pelo parâmetro termométrico, uma vez que diferentes parâmetros apresentam valores bastante distintos. É comumente expressa em $\%.K^{-1}$ ou $\%.°C^{-1}$. [3,22,103–106]

$$S_r = \frac{1}{\Delta(T)} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \times 100\% \tag{1.5}$$

A incerteza ou resolução da temperatura (δT) expressa em K ou °C indica a menor variação de temperatura detectada pelo sensor analisado. [3,102,105]

$$\delta T = \sqrt{\frac{\partial T}{\partial \Delta}\delta\Delta^{2}} = \pm\frac{1}{S_r}\left|\frac{\delta\Delta}{\Delta}\right| \tag{1.6}$$

Por fim, a repetibilidade (R) traduz a capacidade do sensor gerar o mesmo resultado após ciclos de temperatura. Ela é determinada com base na maior diferença entre o valor instantâneo (Δ) e o valor médio do parâmetro (Δ_c). [3, 22, 103, 105]

$$R = 1 - \frac{max(|\Delta_c - \Delta|)}{\Delta_c} \tag{1.7}$$

Uma vez que não há estudos de termometria com sensores raciométricos *single-center* com Eu^{3+} nesse composto, além da pequena quantidade de trabalhos com metais de transição externa como centro ativador na matriz de dissilicato de cálcio e magnésio, essa dissertação buscou abordar esses temas. Focou-se na aplicação em altas temperaturas de $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{3+} como sensor raciométrico sem a adição de um codopante; na redução desse mesmo íon com a formação *in situ* de atmosfera de CO, sendo mais segura do que uma síntese com atmosfera de gás verde; complementarmente, na identificação, por meio da fotoluminescência, da transição da fase incomensurável para a fase normal com a emissão do Mn^{2+}, um método ainda não reportado na literatura.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral era avaliar o efeito da variação de temperatura nas diferentes composições de åkermanita dopada com Eu^{3+}, Eu^{2+} ou Mn^{2+}. Seguem a seguir os objetivos específicos para cada etapa dessa pesquisa:

- Otimizar a síntese de $Ca_2MgSi_2O_7$, sobretudo dos materiais dopados com Eu^{2+} ou Mn^{2+}, reduzindo a temperatura e o número de etapas de aquecimento. Como avaliação, utilizaram-se as técnicas de difração de raios X e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho;
- Utilizar európio di- e trivalente como sondas espectroscópicas na identificação de fases espúrias, evidenciada nos espectros de fotoluminescência;
- Estudar a sensibilidade da emissão do Eu^{3+} frente ao aquecimento, tanto do deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, quanto a razão de intensidade entre as transições provenientes do estado $^5D_1$ e $^5D_0$;
- Reduzir Eu^{3+} a Eu^{2+}, observada por meio da espectroscopia de fotoluminescência estática, além da luminescência persistente do material, investigada com medidas dinâmicas;
- Investigar o deslocamento da banda de emissão de Eu^{2+} com a variação da temperatura;
- Identificar a fase incomensurável, característica da åkermanita e demais melilitas, pela razão entre bandas dos espectros de emissão do material dopado com Mn^{2+}, comparado ao obtido pela calorimetria diferencial de varredura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

A síntese dos materiais ocorreu por meio de reação no estado sólido. Partiu-se dos precursores $CaCO_3$ (Sigma-Aldrich, 99,95 %), MgO (Sigma-Aldrich, 99 %), SiO_2 (Sigma-Aldrich, 99,5 %), $MnCO_3$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %) ou Eu_2O_3 (Lumintech, 99,9992 %) em quantidades estequiométricas. Foi considerado que a dopagem com Mn^{2+} dá-se com a substituição no sítio de Mg^{2+}, sendo essa uma substituição isovalente. Assim, a fórmula utilizada para as sínteses foi $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$. Em contrapartida, a dopagem com európio ocorre no sítio de Ca^{2+}. Quando no estado de oxidação 2+, a fórmula utilizada foi $(Ca_{1-x}Eu_x)_2MgSi_2O_7$, mas no estado trivalente, uma vez que é uma substituição aliovalente, a fórmula considera o balanço de cargas, resultando em $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$.

Cominuiu-se os precursores em pó por 40 minutos em álcool isopropílico. Para as sínteses dos materiais dopados com Mn^{2+} ou Eu^{2+}, utilizou-se a combustão incompleta de carvão ativado a fim de manter ou reduzir ao estado divalente, respectivamente. O carvão ativado foi adicionado no espaço entre um cadinho menor contendo os precursores e as paredes de um cadinho maior com tampa.

Inicialmente, realizaram-se dois ciclos de aquecimento a 1350 °C por 8 horas em um forno Sinter 1700 da EDG Equipamentos e Controles. No entanto, após uma mudança de forno, a temperatura foi reduzida para 1325 °C. As sínteses com os dopantes reduzidos foram realizadas com a tampa dos cadinhos fechada, sendo necessária somente uma etapa de aquecimento. A Figura 7 traz um esquema exemplificando a síntese dos materiais.

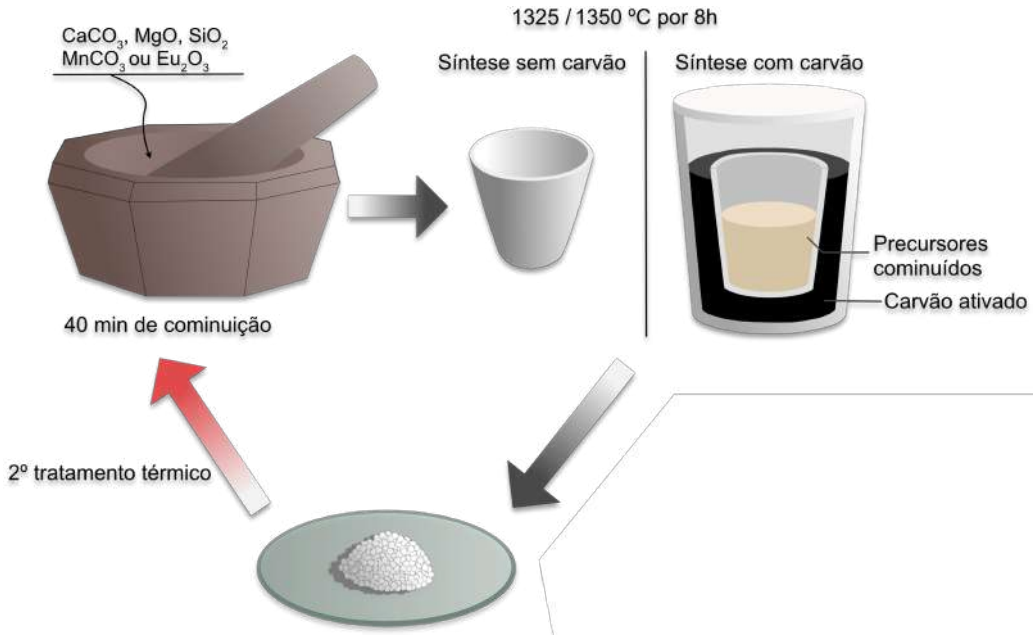


Figura 7 – Esquema ilustrando as etapas para a síntese das diferentes composições de dissilicato de cálcio e magnésio.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A difração de raios X em pó foi realizada em um difratômetro Rigaku Smartlab SE. O equipamento opera geometria Bragg-Brentano com ânodo de cobre (Kα = 1.54186 Å). Os difratogramas foram coletados em intervalo de 2θ de 5° a 100° com passo de 0,02°. Como técnica complementar, utilizou-se a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*). Os espectros foram obtidos na região de 400 a 4000 cm^{-1} em equipamento Thermo Scientific NICOLET iS5 com módulo de transmissão iD1 Transmission. Para a análise, as amostras foram diluídas em KBr e prensadas em pastilhador por 1 minuto sob pressão de 5 toneladas.

As medidas de DSC foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (50,0 mL/min) em porta amostras de alumínio utilizando um calorímetro DSC Q20 V24.11 Build 124 da TA Instruments. Amostras de 7,4 (para a amostra sem dopante) e 7,7 (para a amostra dopada com Mn^{2+}) e 8,4 mg (para a amostra dopada com Eu^{3+}). Dados foram obtidos de 30 a 150 ºC ao longo de três ciclos de aquecimento/resfriamento a taxas de aquecimento e resfriamento de 5 ºC/min, utilizando um sistema de resfriamento RCS90.

Para as medidas estacionárias de espectroscopia de fotoluminescência, foi utilizado o espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 FL3-122 equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Uma lâmpada de xenônio de 450 W foi utilizada como fonte de excitação. Os espectros foram obtidos em modo *front-face* e corrigidos para a resposta espectral instrumental. Enquanto para as medidas dinâmicas do material dopado com Eu^{3+}, foi utilizado um fosforímetro acoplado com lâmpada de xenônio pulsada de 150 W.

As curvas de decaimento de estado excitado do material dopado com Eu^{2+} foram obtidas na Universidade de Aveiro (Laboratório do *Photonic Hybrids and Nanomaterials Group* - Phantom-G) em um espectrômetro FluoTime 300 (PicoQuant) acoplado a um módulo de tubo fotomultiplicador que opera na faixa de comprimento de onda do ultravioleta e visível. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de xenônio de onda contínua. Sendo a excitação do material fixada em 275 nm e a monitorada a emissão em 540 nm.

Os valores de rendimento quântico absoluto (Φ) foram obtidos em temperatura ambiente, com excitação em 275 e 393 nm, utilizando uma esfera de integração do sistema Hamamatsu C9920-02. O método tem uma precisão de 10%. Essas medidas também realizadas em colaboração com o Phantom-G na Universidade de Aveiro.

3.2.1 Fotoluminescência em alta temperatura

Para as medidas de PLS em temperaturas entre ambiente e 373 K dos materiais dopados com Mn^{2+} e Eu^{3+}, utilizou-se um criostato acoplado ao espectrofluorímetro Horiba Fluorolog-3 FL3-122 descrito anteriormente. O criostato é composto de um porta amostra, uma resistência, dois termopares tipo K (um afere a temperatura da resistência e outro, a do porta amostra) e janelas de quartzo para permitir a passagem de luz.

Medidas de 373 a 837 K foram realidas na Universidade Estadual de Campinas em um espectrofluorômetro Horiba Fluorolog-3 (FL3-22-iHR320) equipado com monocromadores de excitação e de emissão de dupla grade, e um tubo fotomultiplicador que opera na faixa de comprimento de onda do ultravioleta e visível. Uma lâmpada de xenônio de 450 W foi usada para as medições. Todos os espectros foram corrigidos para a resposta espectral instrumental. O controle de temperatura foi realizado utilizando uma plataforma térmica Linkam THMS600.

Essas medidas foram obtidas em triplicata, sendo que a incerteza nas áreas integradas é calculada pelo desvio padrão amostral dos valores. A incerteza em Δ é obtida pela Equação 3.1 obtida ao propagar os erros em cada intensidade calculada.

$$\delta\Delta = \Delta \sqrt{\left(\frac{\delta I_1}{I_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta I_2}{I_2}\right)^2} \tag{3.1}$$

3.2.2 Fotoluminescência em baixa temperatura

As medidas foram realizadas na Universidade de Aveiro, utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog-3 (modelo FL3-22, Horiba), equipado com sistema de excitação de dupla grade e monocromador de emissão TRIAX 320, para a obtenção dos espectros de excitação e emissão na faixa de 11 a 300 K. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de arco de xenônio de 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos em função da resposta espectral do sistema de detecção, enquanto os espectros de excitação foram ajustados de acordo com a distribuição espectral da intensidade da fonte utilizando um fotodiodo de referência. As medidas dependentes da temperatura foram conduzidas em modo *front-face* em um criostato de hélio de ciclo fechado, sendo regulado por um controlador autoajustável Lakeshore 331 acoplado a uma resistência de aquecimento, permitindo a variação de temperatura com precisão de até 0,1 K.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está organizado em duas seções. A primeira apresenta a caracterização estrutural dos três materiais dopados. A segunda aborda, individualmente, as propriedades de fotoluminescência de cada sistema e exploram seu potencial como sensor de temperatura, emissor de luminescência persistente ou sonda espectroscópica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por meio da difração de raios X em pó e, como técnica complementar, por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. A primeira confirma a formação da fase de interesse e na segunda os grupos funcionais são evidenciados.

4.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos para avaliar a cristalinidade e identificar as fases formadas nos três sistemas sintetizados. Os padrões experimentais são comparados ao padrão calculado (COD 00-900-6116).

Observa-se na Figura 8 que a formação da fase de interesse com menor quantidade de fases espúrias foi obtida após dois tratamentos térmicos por 8 horas. O mesmo se repete com o aquecimento a temperatura de 1325 °C, o segundo tratamento térmico reduz de forma satisfatória a quantidade de fases espúrias formadas no primeiro. Como discutido no trabalho de conclusão de curso [107] (resumo no Apêndice A) para as sínteses realizadas a 1350 °C, acredita-se que esse segundo tratamento térmico realizado após uma segunda mistura física das fases, que são intermediárias para a formação da fase $Ca_2MgSi_2O_7$, [108–110] promove a difusão dos íons pelo sólido favorecendo a síntese.

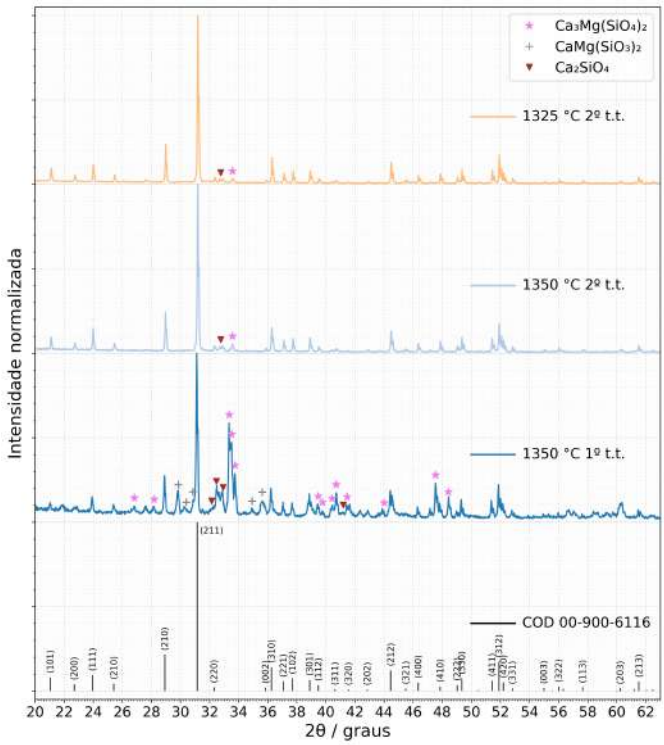


Figura 8 – Difratogramas de raios X do material sem dopantes após o primeiro (em azul escuro) e segundo (em azul claro) tratamentos térmicos a 1350 °C e 1325 °C (em laranja) comparados ao padrão COD 00-900-6116.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Ademais, ao lado direito de cada um dos picos, um segundo, com aproximadamente metade da intensidade, absoluta aparece e separam-se um do outro à medida que o ângulo aumenta. Por conta dessas características, acredita-se que esse seja proveniente da radiação $K_{\alpha 2}$ do cobre.

O máximo observado para o plano (211) da síntese a 1325 °C foi em 2θ = 32,20° com uma intensidade absoluta de 62229,1666 cps. O ombro ao lado tem um máximo em 2θ = 32,28°, com intensidade de 32550,0000 cps. Observa-se que a intensidade do ombro é aproximadamente a metade do máximo (1,912), sendo ligeiramente menor, pois não foi considerada a área integrada de cada sinal. Com base na lei de Bragg, a distância interplanar, considerando que 2θ = 32,20° é resultado da reflexão da radiação $K_{\alpha 1}$, é calculada por:

$$d = \frac{\lambda_{K_{\alpha 1}}}{2sen(\theta_1)} \tag{4.1}$$

Dessa forma obtém-se 2,778 Å para essa distância. Isolando, na lei de Bragg, o ângulo de reflexão θ, calcula-se o ângulo 2θ esperado para a reflexão do $K_{\alpha 2}$:

$$\theta = arcsen\left(\frac{\lambda_{K_\alpha}}{2d}\right) \tag{4.2}$$

Sendo calculado um valor de 16,14° para θ, logo, 2θ = 32,28°, exatamente o ângulo obtido experimentalmente. Outro exemplo é o plano (330), com intensidade máxima de 5412,5000 cps em 2θ de 49,36° e 2920,8334 cps em 49,50°. A razão entre as intensidades é de aproximadamente

1,85 e, seguindo a mesma lógica utilizada na anterior, considerando o ângulo θ de 24,68° (metade de 49,36°), seria esperado o pico do $K_{\alpha 2}$ em 49,49°. A diferença entre esse valor e o experimental é menor que o passo escolhido para a medida de 0,02°.

Portanto, a evolução progressiva do distanciamento entre os picos, e a correspondência entre os desvios angulares calculados e os dados experimentais obtidos nos picos dos planos (211) e (330) consolida a origem desses ombros laterais em ângulos maiores como sendo a componente $K_{\alpha 2}$ do anticatodo de cobre.

Ao dopar com Eu^{3+}, observa-se que as demais fases espúrias de silicatos de cálcio e magnésio diminuem em quantidade com o aumento da concentração do ativador como apresentado na Figura 9. O maior raio iônico desse deve favorecer a formação da fase de interesse. No entanto, uma nova fase espúria rica em Eu^{3+} ($Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$) é sintetizada juntamente com o dissilicato de cálcio e magnésio. Os difratogramas de amostras das sínteses a 1350 e 1325 °C encontram-se na Figura 9, bem como uma amostra de $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ sintetizado a 1325 °C.

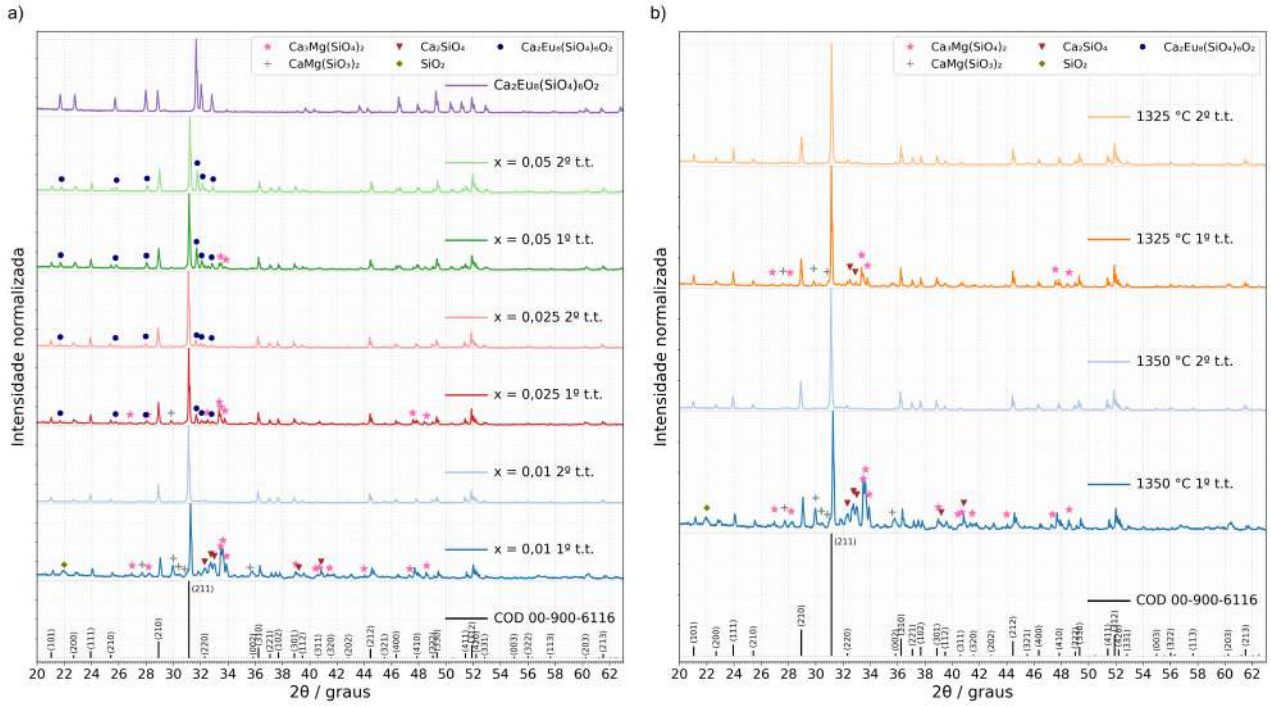


Figura 9 – Difratogramas de raios X de $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a **(a)** 1350 °C e **(b)** $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ após tratamentos térmicos a 1350 e 1325 °C comparados ao padrão COD 00-900-6116.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Observa-se que mesmo na temperatura de 1325 °C o material foi sintetizado, com a escolha da concentração de dopante baseada nas sínteses anteriores visando a não formação da fase ($Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$). Adicionalmente, sendo a luminescência ainda mais sensível a fases diferentes que a difração de raios X, os efeitos da presença dessa fase secundária na emissão dos materiais, em especial para o que apresenta a maior quantidade de dopante, serão apresentados na Seção 4.2.1, com os espectros apresentados na Figura 18.

Uma vez que $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ aparenta ser uma estrutura bastante estável e propícia para ser formada durante a síntese, as sínteses realizadas com Eu^{2+}, obtido durante a síntese com a redução de Eu^{3+} com carvão ativado, foram calculadas para a concentração de 1% de dopante. Para a redução, um leito de carvão ativado era preparado em um cadinho maior circundando um cadinho menor, que continha os precursores cominuídos.

Foram realizados dois tipos de síntese, com a tampa entreaberta e com a tampa totalmente fechada em temperatura de 1325 °C, sendo obtidos os difratogramas apresentados a seguir na Figura 10.

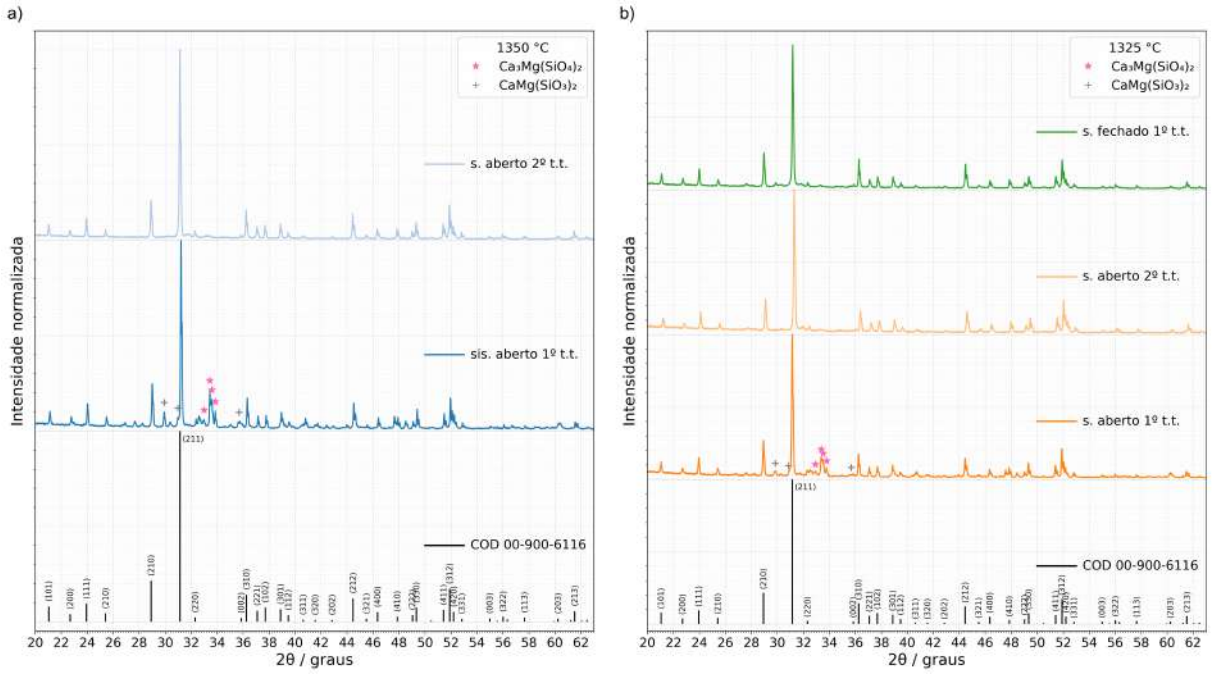


Figura 10 – Difratogramas de raios X de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2MgSi_2O_7$ após o primeiro e segundo tratamentos térmicos com o sistema aberto e após o primeiro (em verde) com o sistema fechado comparados ao padrão COD 00-900-6116.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Nota-se que as temperaturas pouco influenciaram na síntese e que com o cadinho completamente tampado tem-se um perfil de difração similar ao segundo tratamento térmico com a tampa entreaberta. No entanto, a otimização da fase é obtida com apenas um tratamento térmico quando o cadinho está tampado. Acredita-se que nesse sistema há maior formação de CO, sendo esse produto mais termodinamicamente estável à medida que a temperatura aumenta, enquanto CO_2 torna-se mais instável (como mostra o diagrama de Ellingham na Figura 11). Além disso, o agente redutor passa a ter mais contato com os precursores ao tampar o cadinho, favorecendo a síntese.

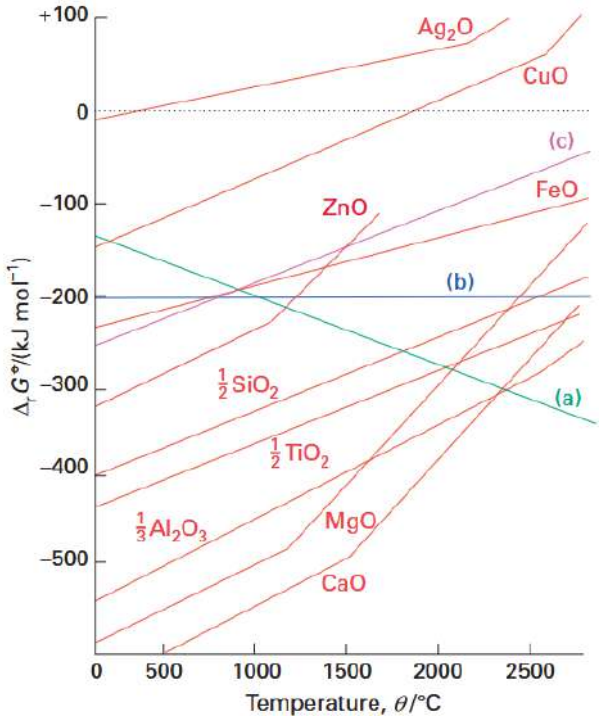


Figura 11 – Diagrama de Ellingham mostrando a energia livre de Gibbs para a formação de alguns óxidos metálicos e a formação de CO a partir de C (letra "a"em verde), a formação de CO_2 a partir de C (letra "b"em azul) e a formação de CO_2 a partir de CO (letra "c"em rosa).
Fonte: Atkins, *et al.* (2010). [111]

Por fim, os materiais dopados com Mn^{2+}, diferentemente do Eu^{3+}, apresentam proporções entre as fases espúrias e a fase de interesse altas para as sínteses realizadas a 1350 °C. Assim como nas sínteses realizadas anteriormente, as fases intermediárias são consumidas com uma segunda cominuição seguida de aquecimento sob mesmo regime de temperatura e tempo. Em contrapartida, a síntese realizada com leito de carvão para o material com 2,5% de dopante apresenta um perfil com menos fases espúrias mesmo com apenas um único tratamento térmico, como mostrado na Figura 12.

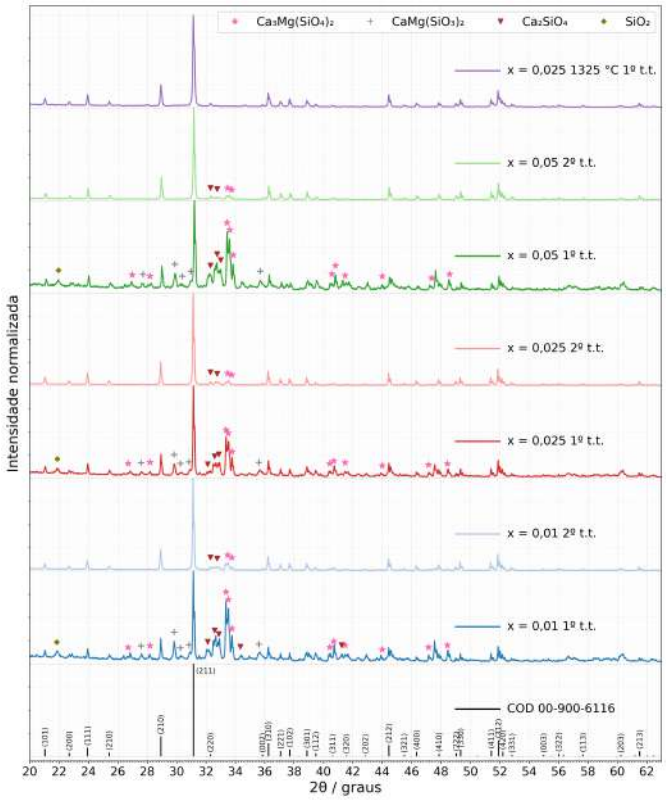


Figura 12 – Difratogramas de raios X de $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a **(a)** 1350 °C comparados ao padrão COD 00-900-6116.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Uma vez que o Mn^{2+} tende a reduzir-se, a atmosfera redutora evita a sua oxidação, além de comprovar que a rota sintética pode ser otimizada com o aumento da quantidade de CO dentro do cadinho, aumento o tempo para que esse possa reagir. Dessa forma, evitou-se um segundo aquecimento em altas temperaturas. Ademais, embora não tenha-se variado a temperatura de síntese com o cadinho fechado, o material pode ser sintetizado a 1325 °C. Em comparação ao trabalho realizado durante a Iniciação Científica, à essa temperatura o difratograma da matriz sem dopantes apresentava os planos da fase $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ com intensidade próxima a da fase $Ca_2MgSi_2O_7$ após o primeiro tratamento térmico (ver Apêndice A), indicando uma melhora e um indício de que essa temperatura pode ser reduzida ainda mais com um sistema montado dessa forma.

Em relação a possíveis deslocamentos nos difratogramas decorrentes da dopagem, não foi possível realizar uma avaliação conclusiva. Em princípio, seria esperado que dopantes com raio iônico maior do que o íon substituído deslocassem determinadas famílias de planos para menores ângulos, enquanto dopantes menores produziriam o efeito oposto. Além disso, esse deslocamento, de acordo com a lei de Bragg, deveria aumentar com o crescimento de 2θ. No entanto, observou-se que as reflexões nos difratogramas de todos os materiais estão, em média, deslocadas entre -0,08 e 0,02º em relação ao material sem dopantes após dois tratamentos térmicos a 1325 ºC, com desvios de 0,01 a 0,02. Isso indica que, mesmo em ângulos mais

elevados, o deslocamento permanece essencialmente constante e, ainda, é menor do que o próprio passo de medida (0,02°). Como essa tendência aparece em todos os picos, e não apenas em algumas famílias de planos, e não apresenta o comportamento previsto pela lei de Bragg, conclui-se que se trata de um efeito instrumental. Uma possibilidade é que tenham sido utilizadas quantidades distintas de amostra em cada medição, fazendo com que a altura da amostra em relação ao detector variasse e causasse o deslocamento dos picos, em vez de mudanças estruturais associadas à adição de pequenas quantidades de dopantes.

4.1.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A fim de complementar a caracterização estrutural realizada por meio da difração de raios X, a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho foi selecionada, apresentando informações ricas dos modos vibracionais dos silicatos. As atribuições dos modos vibracionais foram realizadas utilizando como base a tentativa de atribuição de Gabelica-Robert e Tarte [112] de silicatos e germanatos do tipo åkermanita e o livro sobre espectroscopia vibracional de silicatos de Lazarev [113].

Os espectros obtidos das matrizes hospedeiras sintetizadas sem dopantes estão apresentadas na Figura 13. Iniciando pelos modos vibracionais mais energéticos na faixa de 800 a 1100 cm^{-1}, tem-se o estiramento antissimétrico da ponte Si-O-Si (ν_{as} SiOSi), juntamente com os estiramentos em fase ($\nu_{s/as}$) e fora de fase ($\nu^{'}_{s/as}$) dos grupos SiO_3. [112,113] Observa-se que os produtos dos segundos tratamentos térmicos apresentam um número menor de componentes. Uma vez que esses materiais contam com menos fases espúrias de silicatos, como observado nos difratogramas na Figura 8, o reflexo na espectroscopia vibracional é a ausência dos modos vibracionais dessas, resultando em um menor número de bandas.

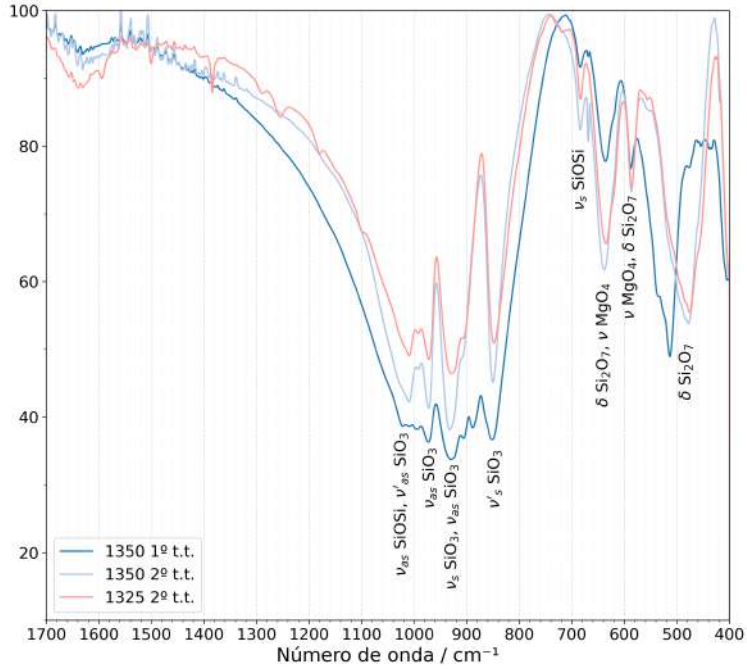


Figura 13 – Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de $Ca_2MgSi_2O_7$ após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a 1350 e 1325 °C.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Ademais, é observado nos espectros o estiramento simétrico ν_s SiOSi em torno de 690 cm^{-1}, [112,113] característico de tetraedros SiO_4 condensados e com ângulo da ligação Si-O-Si diferente de 180°. [113] As sínteses após dois tratamentos térmicos apresentam maior intensidade relativa dessa banda, contribuindo a conclusão de que o segundo tratamento térmico favorece a formação de $Ca_2MgSi_2O_7$.

Na região de baixa frequência observam-se as deformações dos grupos Si_2O_7 em 475, 587 e 635 cm^{-1}. [112,113] Com destaque a banda em 514 cm^{-1}, com a formação da fase de interesse tem-se o deslocamento dessa deformação do silicato para 475 cm^{-1}. Na mesma região ocorrem estiramentos relacionados ao Mg^{2+} em sítio tetraédrico entre 500 e 600 cm^{-1}. [112,113]

Para as amostras dopadas com Eu^{3+}, assim como observado nos difratogramas, com o aumento da concentração do dopante, reduz-se as fases espúrias mesmo após o primeiro tratamento térmico. Consequentemente, são obtidos espectros vibracionais com menos componentes na região de estiramento dos grupos SiO_3, como se observa na Figura 14a ao comparar $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ com os demais espectros.

Adicionalmente, em comparação às sínteses realizadas a 1350 °C, as realizadas a 1325 °C contam com menos componentes na região dos estiramentos do silicato, como notado na Figura 14a, o que indica uma formação da fase de interesse mais efetiva após a mudança de forno.

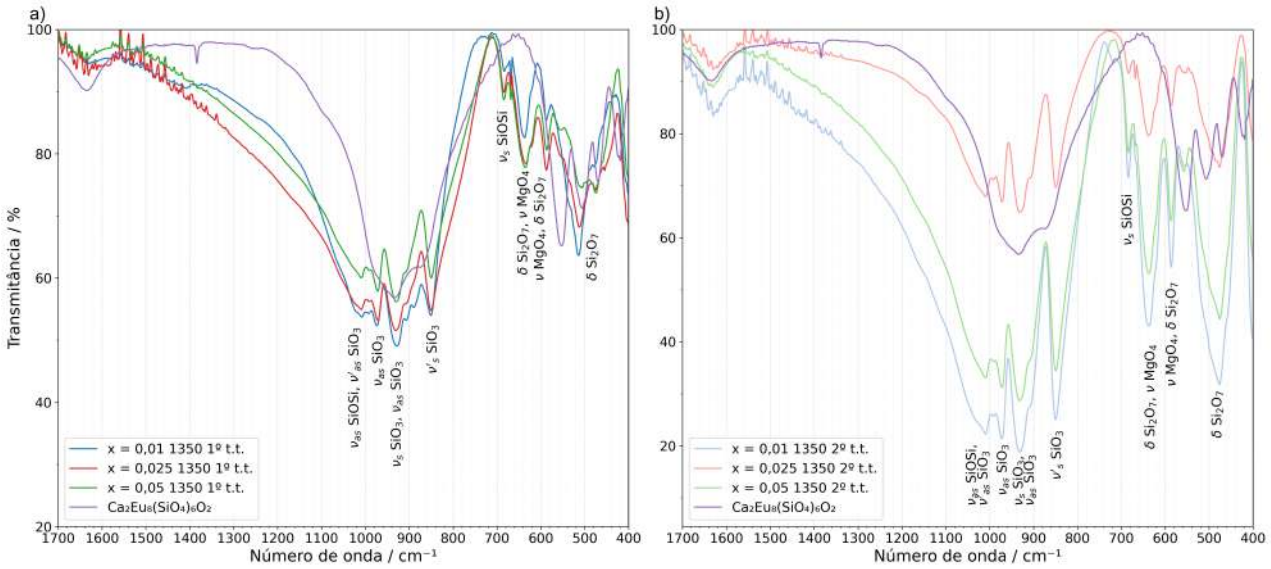


Figura 14 – Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, **(a)** após o primeiro tratamento térmico a 1350 °C e **(b)** após o segundo tratamento térmico a 1350 e 1325 °C comparados a $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ sintetizado a 1325 °C com único tratamento térmico.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Com o segundo tratamento térmico a banda ν_s SiOSi ganha intensidade, sendo os espectros apresentados na Figura 14b. No entanto, a influência da fase $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ nos espectros é pouco percebida, somente a largura da banda em 475 cm^{-1} ligeiramente maior, além de uma banda em torno de 550 cm^{-1} que aumenta em intensidade com o aumento da concentração de dopante e está presente no espectro da fase pura de $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, sendo atribuída a um dos modos vibracionais de deformação do tetraedro SiO_4. [114, 115]

Das sínteses realizadas em atmosfera redutora a 1325 °C, os espectros apresentam menos fases espúrias, especialmente, para as amostras após o segundo tratamento térmico e a realizada com o cadinho tampado, como apresentado na Figura 15. Esses resultados são condizentes com os resultados da difração de raios X.

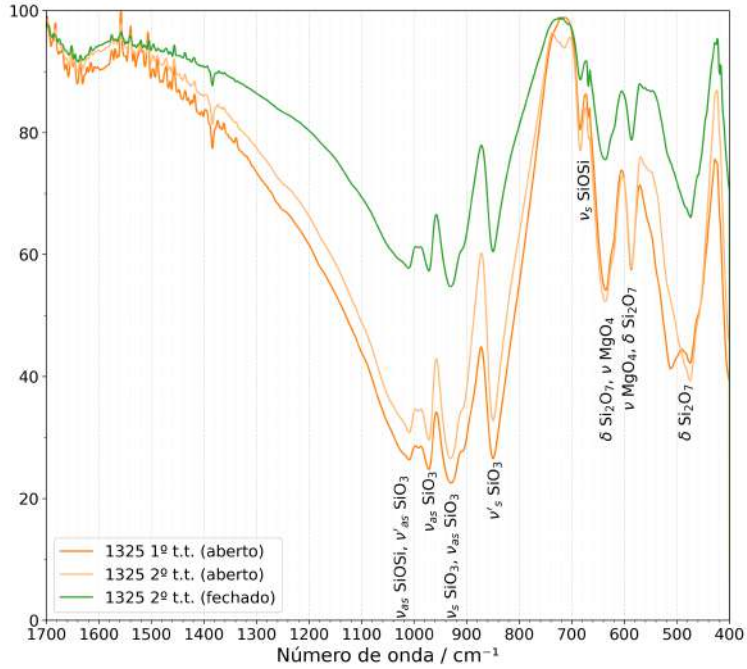


Figura 15 – Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2MgSi_2O_7$ após o primeiro e segundo tratamentos térmicos a 1325 °C com o sistema aberto e após o primeiro com o sistema fechado.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Somente após o primeiro tratamento com o cadinho entreaberto que se nota uma intensidade relativa menor da banda ν_s SiOSi. Adicionalmente, tem-se uma segunda componente na região de deformação do tetraedro SiO_4 em torno de 515 cm^{-1}, assim como foi observado no espectro da fase sem dopante (azul na Figura 13), que se mostravam totalmente deslocadas para esse número de onda para as amostras que apresentaram fases espúrias nos difratogramas de raios X.

Esses resultados contribuem para as observações apontadas nos difratogramas que tanto a adição de európio quanto realizar a síntese com o cadinho tampado favorecem a formação de $Ca_2MgSi_2O_7$.

Para as amostras dopadas com Mn^{2+}, assim como o observado para as amostras sem dopante, o primeiro tratamento térmico foi insuficiente para a formação de $Ca_2MgSi_2O_7$, sendo encontradas ainda fases intermediárias, refletido tanto nos difratogramas, quanto nos espectros vibracionas da Figura 16a. No entanto, após o segundo tratamento térmico, os espectros vibracionais de absorção no infravermelho apresentados na Figura 12b, mostram assim como nos anteriores, menos componentes na região de estiramento dos tetraedros de silício, mais unidades condensadas de SiO_4 com o aumento na intensidade relativa da banda ν_s SiOSi e o deslocamento para menores energia da deformação dos tetraedros.

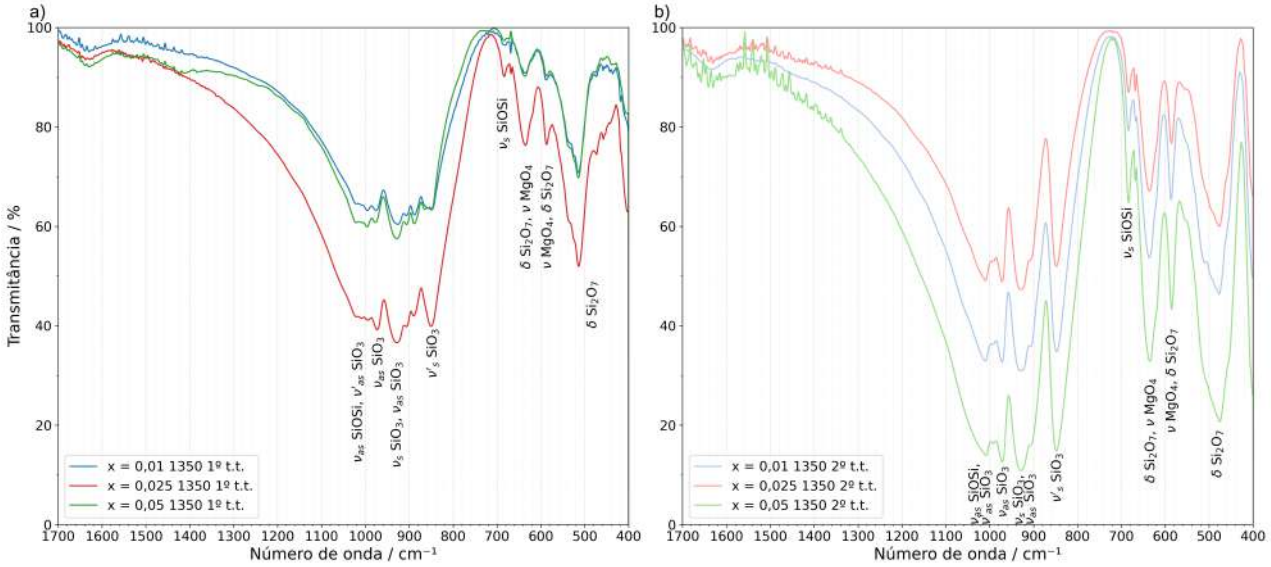


Figura 16 – Espectros vibracionais de absorção no infravermelho de **(a)** $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, após o primeiro tratamento térmico e **(b)** após o segundo tratamento térmico a 1350 °C.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Com base nos resultados de difração de raios X e de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, foram definidas as composições e os métodos de síntese para o estudo da espectroscopia de fotoluminescência em função da temperatura. As condições utilizadas para os materiais estudados nas seções a seguir estão apresentados na 2.

Tabela 2 – Condições experimentais das amostras utilizadas nas medidas subsequentes

Composição	Condições de síntese
$Ca_2MgSi_2O_7$	1350 ºC por 16 horas em dois tratamentos térmicos
$(Ca_{0,97}Eu^{3+}_{0,02})_2MgSi_2O_7$	1350 ou 1325 ºC por 16 horas em dois tratamentos térmicos
$(Ca_{0,99}Eu^{2+}_{0,01})_2MgSi_2O_7$	1325 ºC por 8 horas em um tratamento térmico (atmosfera redutora)
$Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$	1350 ºC por 16 horas em dois tratamentos térmicos

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura

A fim de observar a transição estrutural da fase incomensurável para a normal, que é reportada na literatura entre 77 e 93 °C (ou 350 a 366 K) [29,30,37–40,42,47,49], a calorimetria diferencial de varredura foi a técnica selecionada. Foram escolhidas as matrizes sem dopante e dopadas com Eu^{3+} ($(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$) ou Mn^{2+} ($Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025}Si_2O_7$) sintetizadas a 1350 °C após o segundo tratamento térmico para essa análise, a fim de comparar efeitos dos dopantes e comparar com os estudos das emissões em faixas de temperaturas que contém a transição de fase.

As curvas estão apresentadas na Figura 17, na qual é possível observar que a matriz sem dopante é aquela que o evento endotérmico acontece em temperaturas menores. As temperaturas

onset calculadas para a matriz sem dopante, dopada com Eu^{3+} e dopada com Mn^{2+} foram de 79,75 ± 0,13 °C, 81,34 ± 0,06 °C e 83,42 ± 0,21 °C, respectivamente. Enquanto as temperaturas de pico foram de: 82,15 ± 0,10 °C; 84,00 ± 0,01 °C; e 85,94 ± 0,15 °C.

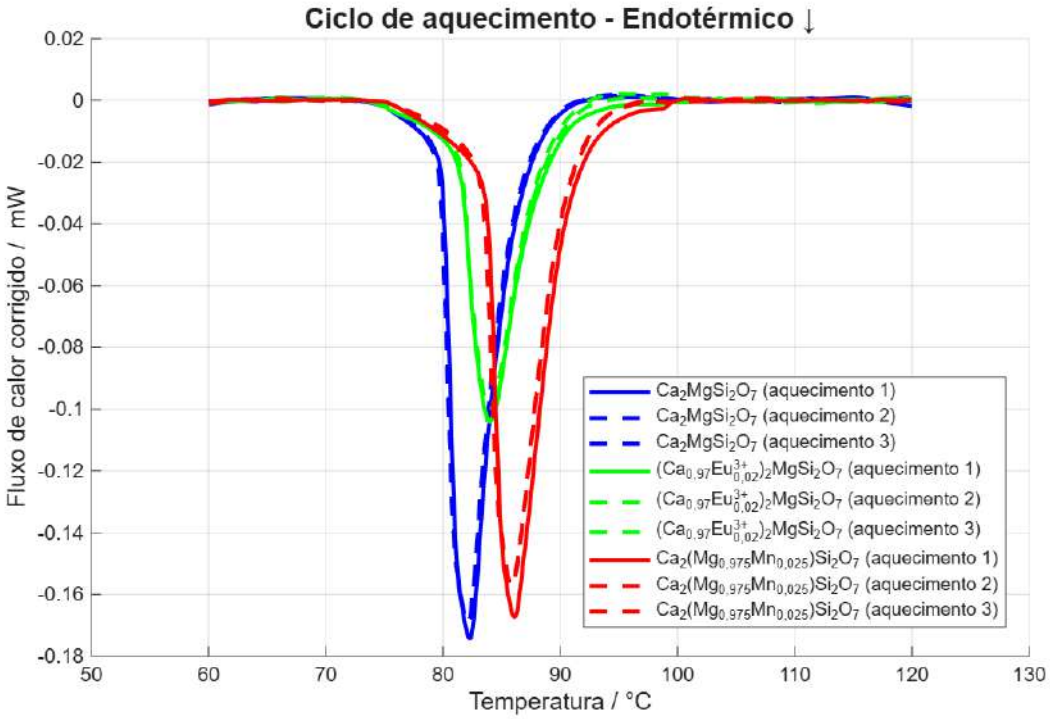


Figura 17 – Fluxo de calor, após remoção da linha base, das amostras $Ca_2MgSi_2O_7$ (em azul), $(Ca_{0,97}Eu^{3+}{}_{0,02})_2MgSi_2O_7$ (em verde), e $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025}Si_2O_7$ (em vermelho).
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Assim como discutido anteriormente, tanto a presença de cátions pequenos no sítio que interliga as folhas de tetraedros, quanto cátions muito grandes nos sítios tetraédricos levam à desestabilização da estrutura do tipo melilita. [30,37–39,46,47,56] Na fase normal da åkermanita, o sítio tetraédrico de Si^{4+} é muito pequeno para qualquer um dos dopantes, sendo o raio iônico do silício de 0,26 Å, contra os 0,66 Å do Mn^{2+} em sítio tetracoordenado. O raio iônico do Mn^{2+} em número de coordenação 4 é mais próximo do raio do Mg^{2+}, sendo esse de 0,57 Å, ou seja, o dopante é 15,8% maior. Já o raio iônico do Ca^{2+} octacoordenado é de 1,12 Å, comparado a 0,96 Å para o Mn^{2+} (14,3% menor) e 1,066 Å para o Eu^{3+} (4,82% menor). [116]

Portanto, conclui-se que Mn^{2+} poderia substituir tanto Mg^{2+} quanto Ca^{2+}, sendo o Mn^{2+} maior que Mg^{2+}, mas menor que Ca^{2+}. Enquanto a dopagem com Eu^{3+} só pode ocorrer no sítio de Ca^{2+}, uma vez que esse sítio apresenta um número de coordenação e tamanho maiores, mas ainda é ligeiramente menor que esse. Dessa forma, ambos os dopantes, mesmo nas duas possibilidades de substituição do Mn^{2+}, devem favorecer as distorções da fase incomensurável de forma a aumentar a temperatura de transição de fase, efeito observado no DSC. O aumento observado foi de 1,59 ± 0,14 ° para a temperatura *onset* e de 1,85 ± 0,10 ° para a temperatura

do pico do material dopado com Eu^{3+}, e 3,67 $\pm$ 0,26 °C para a *onset* e 3,79 $\pm$ 0,18 °C maior para o pico do evento térmico do material dopado com Mn^{2+}.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Uma vez que cada íon ativador apresenta características particulares quanto a seu perfil de luminescência, as próximas seções serão discutidas individualmente as propriedades fotoluminescentes do Eu^{3+}, Eu^{2+} e Mn^{2+}. Para o Eu^{3+}, destaca-se a sensibilidade à variação de temperatura, em faixas de trabalho superiores a 100 °C (373 K). O Eu^{2+} apresenta uma interessante luminescência persistente em temperatura ambiente, além do deslocamento do baricentro da banda de emissão a partir de temperaturas criogênicas. Finalizando com a detecção da transformação da fase incomensurável a fase normal pela luminescência do Mn^{2+}.

4.2.1 Európio trivalente: termômetro luminescente

Os materiais dopados com európio trivalente seguindo a fórmula $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05 foram sintetizados e como sugerem os difratogramas e os espectros de absorção no infravermelho, há a formação de $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, especialmente nas amostras com x = 0,025 e 0,05. Como esperado, a sua presença também é constatada nos espectros de luminescência desse material como pode se observar na Figura 18.

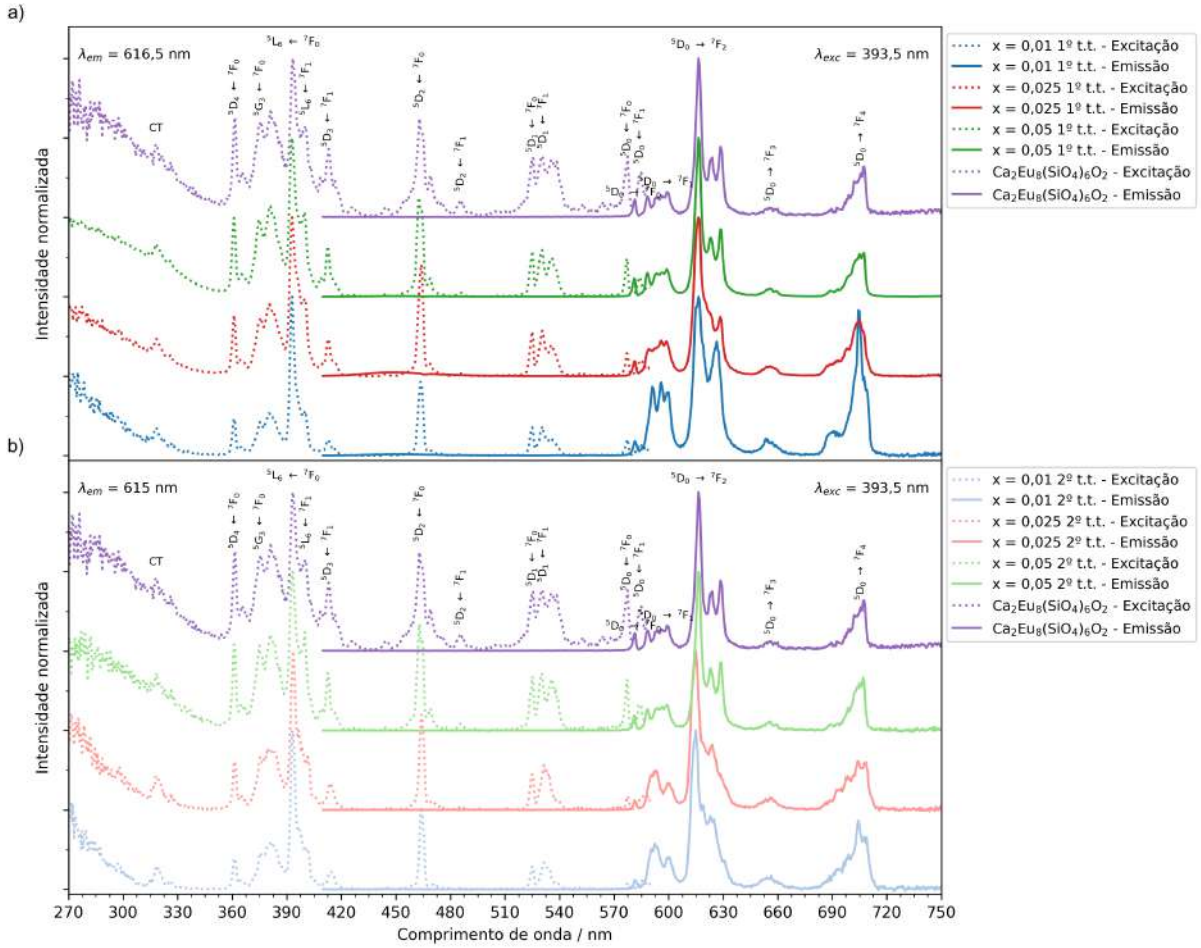


Figura 18 – Espectros de excitação, monitorando em 616,5 ou 615 nm, e de emissão, excitados em 393,5 nm, em temperatura ambiente de $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05, sintetizados a 1350 °C após o **(a)** primeiro e o **(b)** segundo tratamento térmico em comparação a $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ sintetizado a 1325 °C.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Nota-se que os espectros de excitação entre as amostras com diferentes concentrações de dopantes são parecidos, mas à medida que se adiciona Eu^{3+}, mais intensas ficam as transições atribuídas a $^5D_2 \leftarrow {}^7F_{0,1}$, $^5D_1 \leftarrow {}^7F_{0,1}$ e $^5D_0 \leftarrow {}^7F_{0,1}$, aproximando-se do perfil de excitação de $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, como sugerido anteriormente. [107] De forma similar, os espectros de emissão apresentam contribuição dessa fase espúria quanto maior a concentração de dopante, sendo a amostra mais concentrada bastante similar. Tanto para x = 0,05 quanto para $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ aparenta ter 4 componentes e a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, três, enquanto as menos concentradas apresentam componentes menos resolvidas.

Essa fase espúria, assim como a fase de interesse, apresenta a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, um indício de que há ao menos um sítio sem centro de inversão ocupado pelo íon terra rara. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode se desdobrar em até 3 componentes (2J + 1), [17] não sendo possível afirmar somente com esse espectro, a presença de dois ou mais sítios não equivalentes na estrutura. Estudos estruturais dessa fase propõem para essa estrutura a presença de dois sítios ocupado pelo Eu^{3+}. Um deles, com número de coordenação nove e simetria C_3 e o outro, sete de simetria C_s. A

ocupação do sítio C_s é preferencialmente do Eu^{3+}, [117] sendo esse sítio o que se coordena aos O^{2-} "livres"(que não pertencem aos tetraedros SiO_4). [118] Nesses sítios seriam esperados os seguintes desdobramentos para ^7F_J: para J = 0, uma componente para cada um dos sítios; J = 1, duas componentes para o sítio C3 e três para o sítio Cs; J = 2, três componentes para C3 e cinco para Cs; J = 3, cinco subníveis para C3 e sete para Cs; J = 4, seis para C3 e nove para Cs. [17]

No entanto, a curva de decaimento de estado excitado, Figura 19, apresenta um bom ajuste triexponencial, enquanto o ajuste biexponencial resíduos maiores e um desvio negativo em torno de 5 ms em diante. Foram obtidos por meio do ajuste os tempos de vida de 0,173 $\pm$ 0,015 ms, 0,625 $\pm$ 0,063 ms e 1,151 $\pm$ 0,113 ms. O primeiro tempo de vida, o mais rápido deles, pode ser um efeito da proximidade dos íons em dadas regiões, o que favorece processos de relaxação cruzada, enquanto os outros dois tempos de vida com maior caráter de cada um dos sítios individuais.

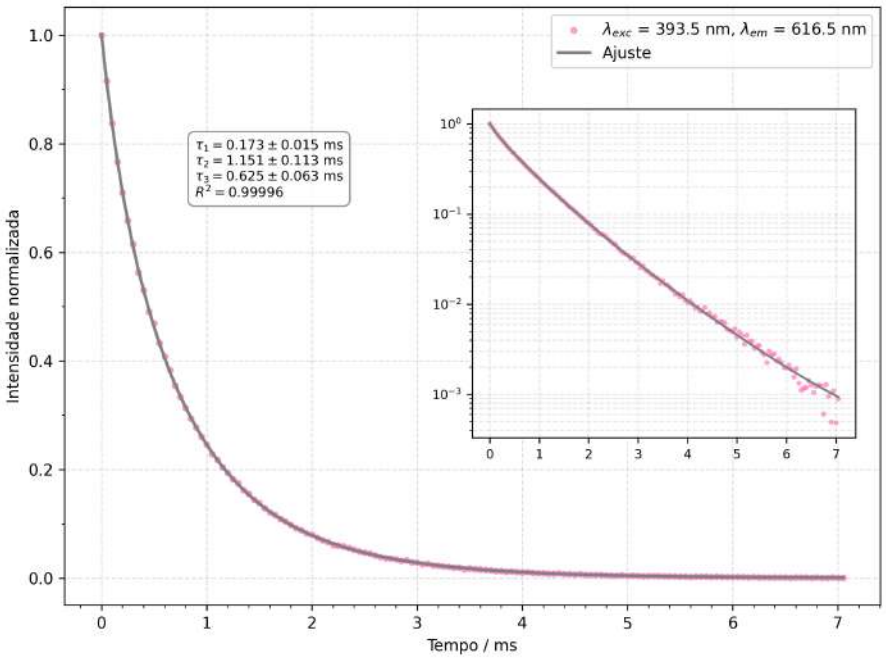


Figura 19 – Curva de decaimento de estado excitado de $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ excitado em 393,5 e monitorado em 616,5 nm em temperatura ambiente e o ajuste triexponencial. O inset traz a curva plotada em escala semi-logarítmica.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Devido à presença dessa fase espúria em altas concentrações de Eu^{3+}, as medidas em baixa e alta temperatura foram realizadas para os materiais dopados com x = 0,01. Uma segunda síntese foi realizada a 1325 °C sendo obtidos espectros de excitação e de emissão com perfis semelhantes aos da síntese a 1350 °C, como mostra a Figura 20a.

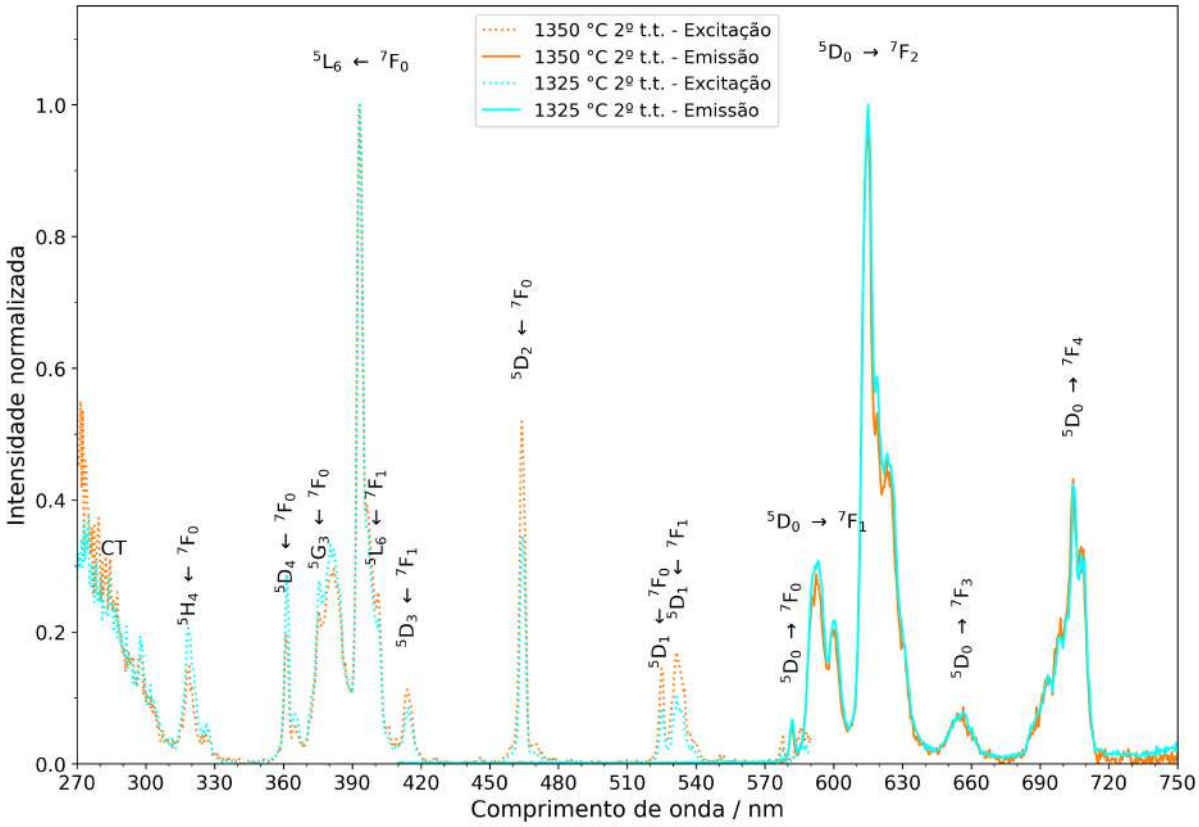


Figura 20 – Espectros de excitação monitorados em 616,5 nm e de emissão excitado em 393,5 nm obtidos em temperatura ambiente de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizados a 1350 °C (em laranja) e 1325 °C (em ciano).
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Tanto na Figura 18 quanto na Figura 20 é possível notar uma diferença de energia entre as transições $^5D_0 \leftarrow {}^7F_{0,1}$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$. Esse comportamento decorre da má calibração dos monocromadores empregados nessas medidas. Já os dados obtidos em baixas temperaturas, realizados em outro espectrofluorímetro, não exibem esse desvio, como observado na Figura 25.

A emissão de uma amostra da síntese realizada a 1350 °C foi estudada de temperatura ambiente a 373 K (100 °C). Os espectros de emissão obtidos estão apresentados na Figura 21. Nos espectros observa-se que a intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ diminui com o aumento da temperatura. No entanto, na região de 525 a 570 nm as transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ aumentam em intensidade à medida que o estado excitado é populado.

Como a emissão das transições provenientes do nível $^5D_0$ diminuem com o aumento de temperatura, um material termométrico utilizando as razões entre essas bandas seriam pouco sensíveis. Já a razão entre as transições provenientes do $^5D_1$ e $^5D_0$, uma vez que seguem comportamentos opostos, devem resultar em termômetros mais sensíveis. Esse comportamento é resultado do acoplamento térmico entre os níveis $^5D_0$ e $^5D_1$, sendo o segundo continuamente ocupado pela população que foi termicamente excitada do nível $^5D_0$.

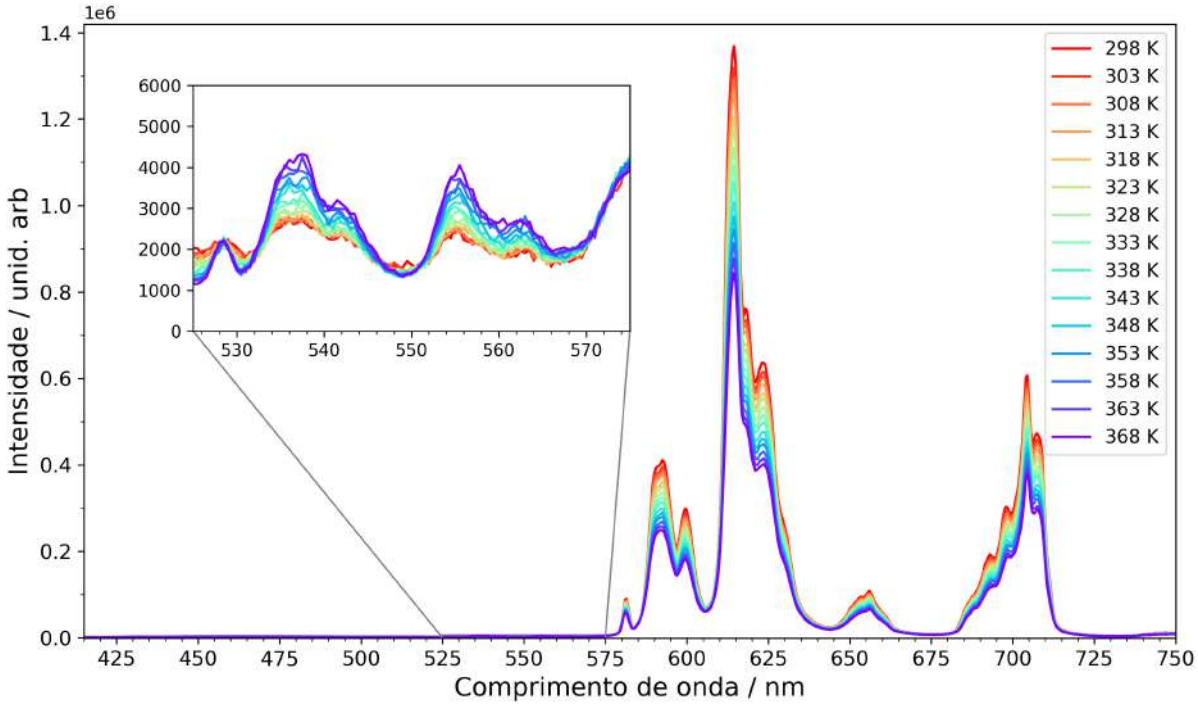


Figura 21 – Espectros de emissão, com excitação em 393,7 nm, de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizados a 1350 °C na faixa de 298 a 373 K, o inset é um zoom da região de 525 a 575 nm.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A diferença energética entre esses dois níveis é de aproximadamente 1800 cm^{-1}. Portanto, somente em temperaturas maiores o acoplamento térmico é efetivo. Além disso, observa-se que a intensidade do sinal obtido para as transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ é pouco maior que o próprio ruído, o que aumentaria a incerteza na temperatura calculada.

Consequentemente, com o material sintetizado a 1325 °C foram obtidos os espectros de emissão na faixa de temperatura de 373 a 837 K (100 a 564 °C), que são apresentados na Figura 22. Os espectros normalizados, ilustrados na mesma figura como um inset demonstra claramente que à medida que a temperatura aumenta a intensidade das transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ aumenta em relação às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

Ademais, observa-se que, no geral, a intensidade das emissões como um todo diminui com o aumento da temperatura. Os principais mecanismos responsáveis pela perda de energia não radiativa são a relaxação multifônon, a migração de energia para centros supressores, como defeitos, ou a transferência de portadores de carga para a banda de valência do material. [119]

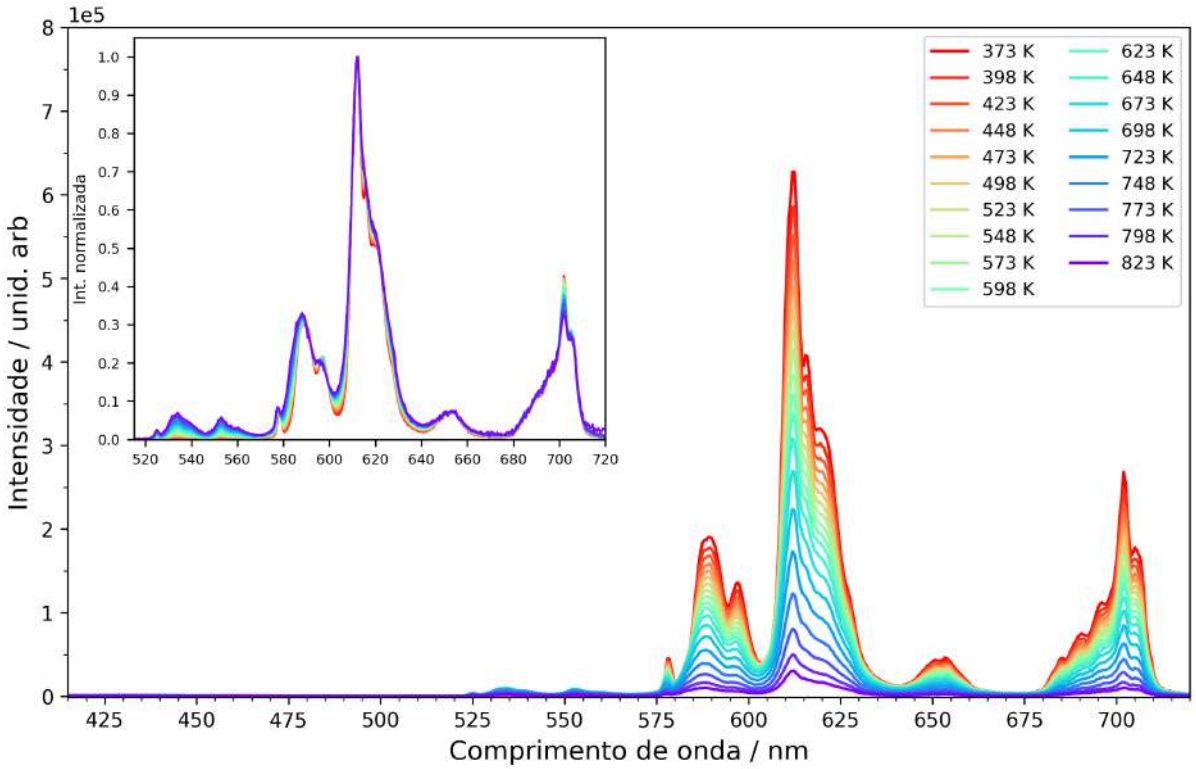


Figura 22 – Espectros de emissão, com excitação em 393,5 nm, de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizado a 1325 °C na faixa de 373 a 837 K (100 a 564 °C). Os mesmos espectros normalizados pelo valor de intensidade máxima estão no gráfico inserido no canto superior esquerdo.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Para avaliação como termômetro nessa faixa de temperatura foram obtidas as áreas integradas das transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$. A razão dessas em função do inverso da temperatura pode ser ajustada a um modelo exponencial, como apresentado na Figura 23a.

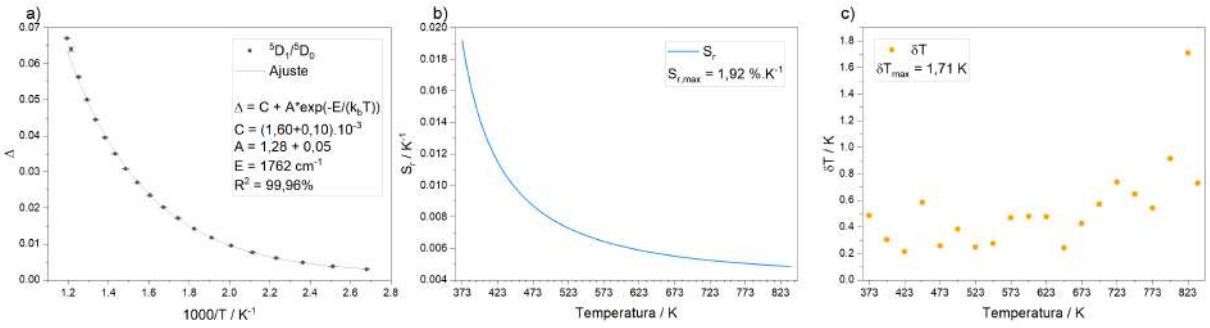


Figura 23 – (a) Razão entre $^5D_1$ e $^5D_0$ (Δ) em função do inverso da temperatura ajustado na região de 373 a 837 K,**(b)** a sensibilidade relativa e a **(c)** incerteza na temperatura calculada de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizado a 1325 °C.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

O valor de 1762 cm^{-1} para a diferença energética entre os níveis termicamente acoplados é somente 1,97% maior que o valor calculado pelo espectro de excitação em temperatura ambiente (que foi de 1728 °C), ótimo indício de que o acoplamento ocorre na faixa estudada.

A sensibilidade relativa máxima calculada foi de 1,92% na temperatura de 373 K (100 °C). Já a incerteza máxima na temperatura de 1,17 K a 823 K (550 °C) é resultado da maior incerteza no parâmetro termométrico, que pode ser observado também na Figura 23a, na qual as maiores barras de erro são justamente no ponto em 0,00122 K^{-1} (823 K), provavelmente algum erro experimental durante as medidas de fotoluminescência. Contudo, observa-se uma tendência de aumento dos valores de incerteza na temperatura com o aumento da temperatura. Essa tendência se deve à diminuição da intensidade total da luminescência com o aquecimento, o que acarreta na incerteza dos valores das áreas calculadas para cada transição. Com exceção do ponto em 1,17 K a 823 K, a incerteza permanece entre 0,2 e 0,9 K por toda a faixa de temperatura estudada.

Quanto à intensidade das transições provenientes de $^5D_1$ e $^5D_0$, observa-se um fenômeno curioso apresentado na Figura 24. Inicialmente, as áreas integradas sob as bandas de emissão atribuídas às transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ crescem até um máximo e então a área integrada das bandas diminuem. Já as bandas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ diminuem em intensidade desde o início. No entanto, nota-se que aproximadamente na mesma região em que as transições do $^5D_1$ passam a diminuir, uma segunda região mais ingrime decrescente para as $^5D_0$ é observada.

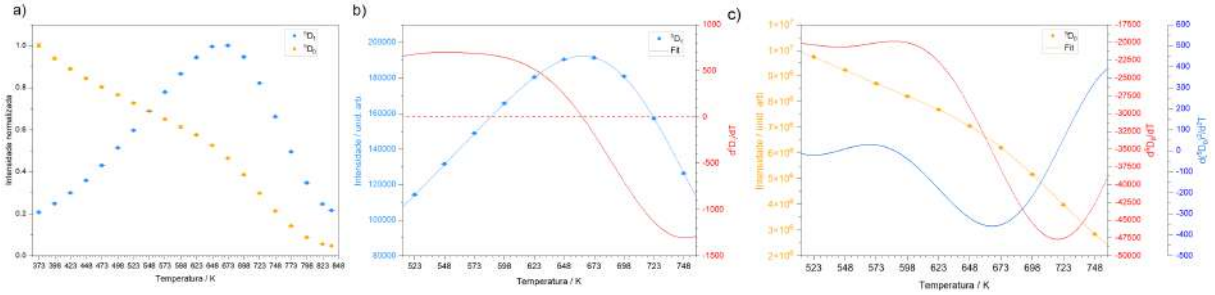


Figura 24 – (a) Áreas integradas das bandas de emissões de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizado a 1325 °C em função da temperatura, e**(b)** a primeira e a **(c)** segunda derivadas.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Acredita-se que como o estado $^5D_1$ é populado termicamente a partir do $^5D_0$, espera-se que, à medida que a população do $^5D_0$ diminui (reduzindo a intensidade das emissões $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$), o $^5D_1$ seja populado. Esse mecanismo compete com os demais processos de decaimento não radiativo, que também reduzem a população do $^5D_0$ e passam a predominar na segunda região da curva, a partir de aproximadamente 648–673 K. Mecanismos como relaxação multifônon e estados de transição de transferência de carga, entre outros, afetam igualmente o $^5D_1$, uma vez que sua população depende do acoplamento térmico com o $^5D_0$.

Para determinar com maior precisão o ponto em que a supressão térmica da luminescência passa a dominar, foram calculadas as derivadas das curvas de intensidade em função da temperatura. No caso das transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$, o máximo de intensidade corresponde ao ponto em que a primeira derivada se anula, o que ocorre em aproximadamente 663 K. Já para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, a primeira derivada apresenta um mínimo no ponto de inflexão da curva de intensidade em função da temperatura; esse ponto de inflexão, por sua vez, coincide com

o início da segunda região da curva original, correspondendo ao mínimo da segunda derivada. Observando as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, esse ponto ocorre em torno de 665 K.

Dessa forma, conclui-se que é em torno de 665 K que se atinge a energia térmica necessária para que os processos de decaimento não radiativo passem a predominar, resultando na diminuição da intensidade das emissões observadas.

Desse mesmo material, foram também obtidos espectros de excitação e de emissão a 14 K. Como mostra a Figura 25, o espectro de excitação, como esperado, não apresenta a contribuição das transições provenientes do $^7F_1$. Já o espectro de emissão, excitando tanto na transição $^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ quanto na transição de transferência de carga (CT, na imagem) apresentam perfil bastante similar.

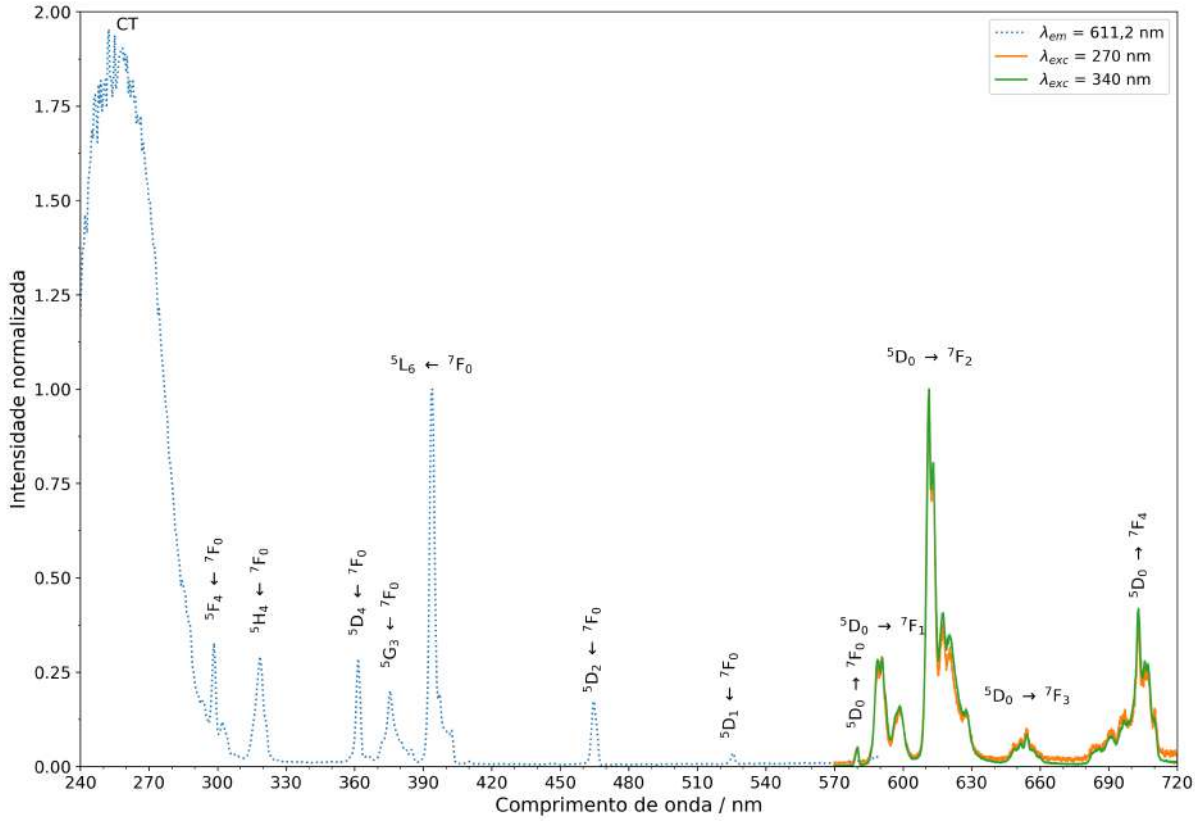


Figura 25 – Espectros de excitação, monitorado em 611,2 nm (curva tracejada), e de emissão, excitados em 394 e obtidos a 12 K da amostra de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizada a 1325 °C.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Tanto a presença da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e quanto a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são indícios de que há ao menos um sítio de baixa simetria sem centro de inversão. Somados a presença de mais de 3 componentes para $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, sugere que Eu^{3+} está inserido em mais de um sítio não equivalente. Ademais, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em simetria D_{4d} costuma ser a mais intensa, e, assim, o sítio octacoordenado deve ser um antiprisma quadrado distorcido, embora a polarizabilidade do ambiente químico também influencia a intensidade dessa transição. [18]

Encontra-se na literatura que a posição de Wyckoff para o Ca^{2+} nessa estrutura é *4e*, [35,120] o que traduz, para o grupo espacial $P\bar{4}2_1m$, um grupo pontual C_s. Esse é um grupo de baixa simetria e, portanto, haverá desdobramento dos níveis ^7F_J, sendo esperados para os valores de momento angular total (J) iguais a 0, 1, 2, 3 e 4, uma, três, cinco, sete e nove componentes, respectivamente. [17]

Já a investigação da fotoluminescência na faixa de temperatura de 12 a 300 K (-261 a 27 °C), Figura 26, mostra que as intensidades relativas das transições provenientes do nível $^7F_1$ aumentam em relação a $^7F_0$, como exemplificado na região de 370 a 385 nm, com a $^5G_3 \leftarrow {}^7F_0$ permanece com a mesma intensidade normalizada pela $^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ e à sua direita a intensidade da $^5G_3 \leftarrow {}^7F_1$ continuamente cresce. Enquanto nos espectros de emissão, o aumento da temperatura acarreta no alargamento das bandas, mas sem grandes variações de intensidade entre as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

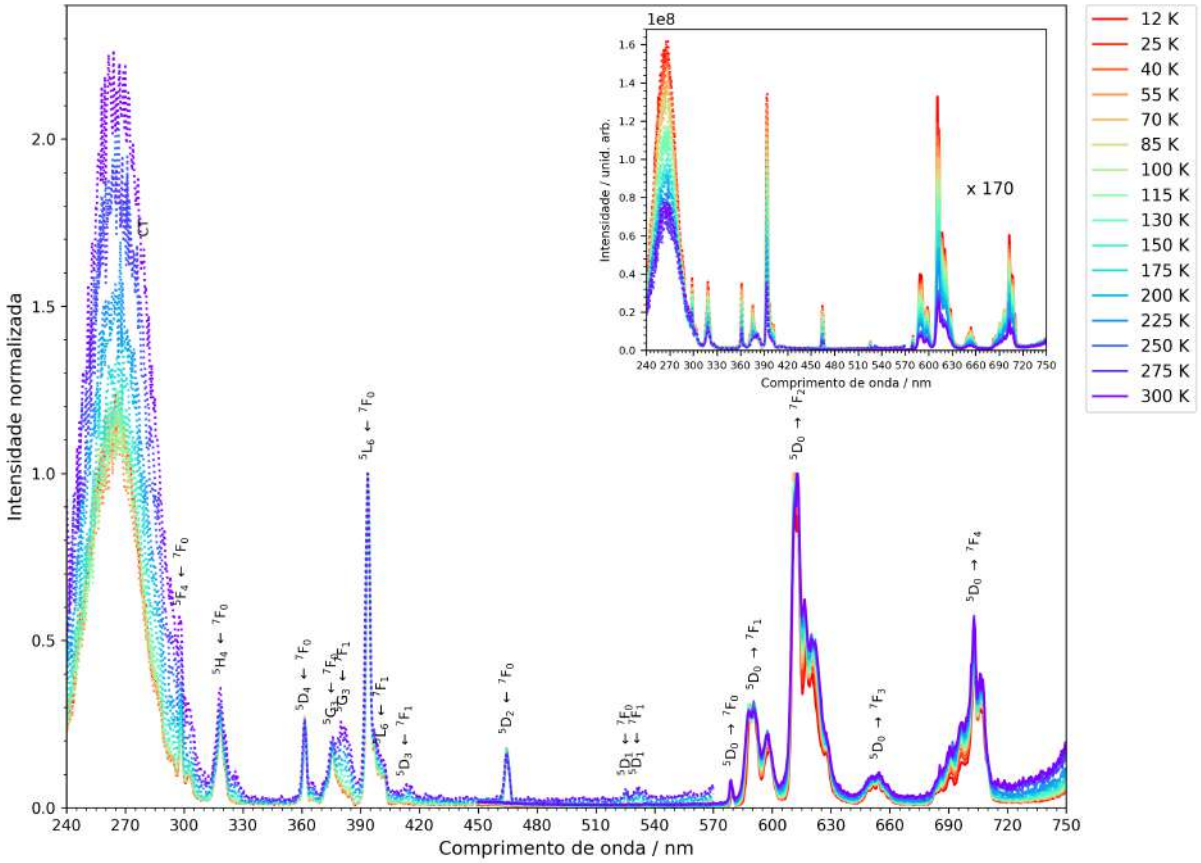


Figura 26 – Espectros de excitação, monitorados em 611,5 nm (curva tracejada), e de emissão, excitados em 394 (curvas sólidas) normalizada obtidos na faixa de 12 a 300 K de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizada a 1325 °C. O inset apresenta os espectros sem normalização, com a intensidade dos espectros de emissão multiplicada por 170.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

O fenômeno nos espectros de emissão que destaca-se nessa temperatura é o deslocamento da banda da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, observado na Figura 27. O mesmo ocorre no estudo de 373 a 837 K (Figura 22). No entanto, como termômetros baseados na razão entre bandas são

autorreferenciáveis, minimizando erros causados por flutuações da fonte, ou alterações por conta da inomogeneidade concentração do ativador, naquele momento, focou-se no acoplamento térmico entre os níveis $^5D_0$ e $^5D_1$.

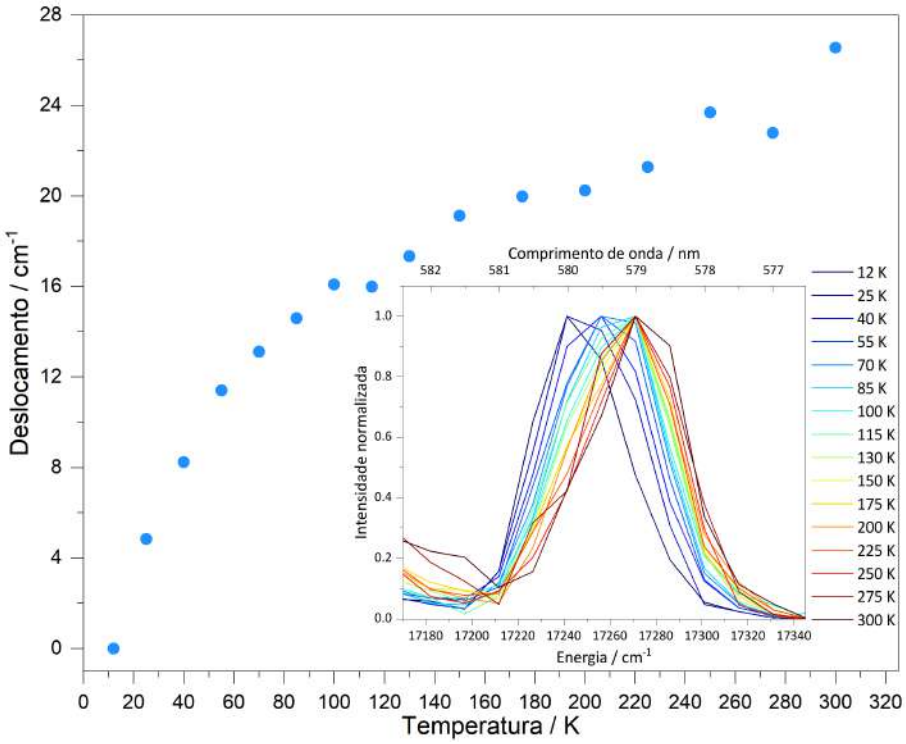


Figura 27 – Deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em função da temperatura na faixa de 12 a 300 K de $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$ sintetizada a 1325 °C. O inset traz os espectros de emissão com intensidade normalizada na região da transição.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

O deslocamento dessa transição se deve a dois fatores: a expansão térmica da matriz hospedeira e o acoplamento elétron-fônon. [121–125] Sendo que o acoplamento elétron-fônon aumenta a energia da transição ao diminuir a energia do $^7F_0$, aumentando a diferença energética entre esse e o $^5D_0$, apresentando, comumentemente uma relação linear entre a posição da banda e a energia interna. [123]

Para o mesmo material, foram obtidos os valores de rendimento quântico com excitação em 275 e 393 nm a temperatura ambiente. Para a excitação na transição de transferência de carga, o resultado foi de 0,04 $\pm$ 0,01. No entanto, o valor de rendimento quântico mais elevado de 0,37 $\pm$ 0,04 foi obtido com a excitação na transição $^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$.

4.2.2 Európio divalente: luminescência persistente

As primeiras sínteses realizadas a 1350 °C, como mostra a Figura 28, comprovaram que foi possível reduzir Eu^{3+} a Eu^{2+}. No entanto, essa redução não é completa e não há controle sobre a quantidade de dopante reduzido, obtendo espectros compostos de ambos os íons. Adicionalmente, a segunda etapa de aquecimento, embora aumente a intensidade da emissão verde amarelada,

coloração esperada para a matriz åkermanita, [59–61, 64–68, 70–77, 85, 90–92, 97, 100, 101, 126] a intensidade relativa das emissões do íon trivalente aumentam também, como apresentado na Figura 28b, indicando uma possível oxidação durante o segundo tratamento térmico.

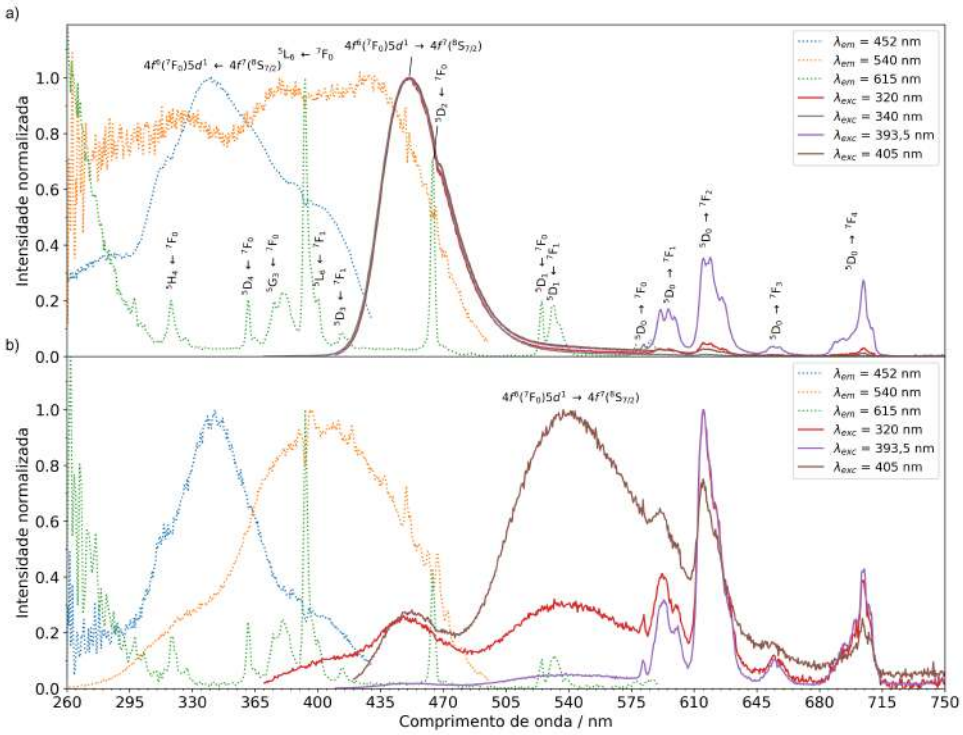


Figura 28 – Espectros de excitação, monitorando as emissões em 452, 540 ou 615 nm, e de emissão, excitando em 320, 340, 393,5 ou 405 nm, em temperatura ambiente de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ sintetizados a 1350 °C depois do **a)** primeiro e do **b)** segundo tratamento térmico.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A banda na região do azul, bastante intensa após o primeiro tratamento térmico e centrada em 450 nm, deve originar-se da transição $4f^6\ 5d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} localizado nas fases espúrias desse material. É reportada na literatura emissões entre 447 e 458 nm para a fase $CaMg(SiO_3)_2$:Eu^{2+}, com um espectro de excitação que apresenta máximos em torno de 350 nm. [127–129] $Ca_3Mg(SiO_4)_2$:Eu^{2+} também foi estudado e sua luminescência ocorre entre 475 e 480 nm, [65, 130–133], sendo uma fase espúria encontrada em $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+} quando a síntese foi realizada em temperaturas baixas que não permitiram a reação completa até a formação da åkermanita, sobrando $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ e demais precursores. Nessa composição, o espectro de emissão apresentava duas bandas com máximos em 474 e 521 nm atribuídos à fase espúria e à åkermanita, respectivamente. [65]

Os espectros de emissão após o segundo tratamento térmico contém, além da banda em 450 nm com menor intensidade, uma banda centrada em 540 nm e as bandas finas das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, especialmente a depender do comprimento de onda de excitação. Embora no difratograma a quantidade de fases espúrias não seja identificável, a espectroscopia de luminescência pode ser uma técnica mais sensível para tal detecção. Encontram-se ainda atribuições da banda menos intensa em aproximadamente 455 nm ao sítio da fase incomensurável da åkermanita com número

de coordenação 6. [134,135] No entanto, a presença de uma banda com intensidade alta na mesma região após o tratamento térmico anterior apoia a conclusão da presença de resquícios da fase espúria.

Observa-se também que as emissões do Eu^{2+} transferem energia de forma radiativa para o Eu^{3+}, com o íon trivalente absorvendo parte da emissão do divalente. Nos espectros de excitação para ambos os tratamentos térmicos há uma depressão nos espectros do íon divalente no comprimento de onda que corresponde a transição $^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$. Além do mesmo ocorrer no espectro de emissão, especialmente após o primeiro tratamento térmico, no comprimento de onda que corresponde a transição $^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$.

Por sua vez, a síntese dos materiais dopados com Eu^{2+} a 1325 °C envolveu dois tipos de sistemas: um com a tampa do cadinho entreaberto e outro fechada, ambas utilizaram carvão ativado para a criação de atmosfera redutora de CO durante a síntese. Como discutido com os difratogramas e espectros vibracionais, a síntese realizada com a tampa fechada resultou em um produto aparentemente sem fases espúrias após um único tratamento térmico. Nos espectros de emissão e excitação observa-se, adicionalmente, que a redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} foi mais eficaz, com as bandas alargadas do íon divalente predominando os espectros de excitação e de emissão em comparação ao outro sistema que apresenta emissões dos dois estados de oxidação simultaneamente a depender do comprimento de onda de excitação após o primeiro tratamento térmico a 1325 °C, como apresentado na Figura 29.

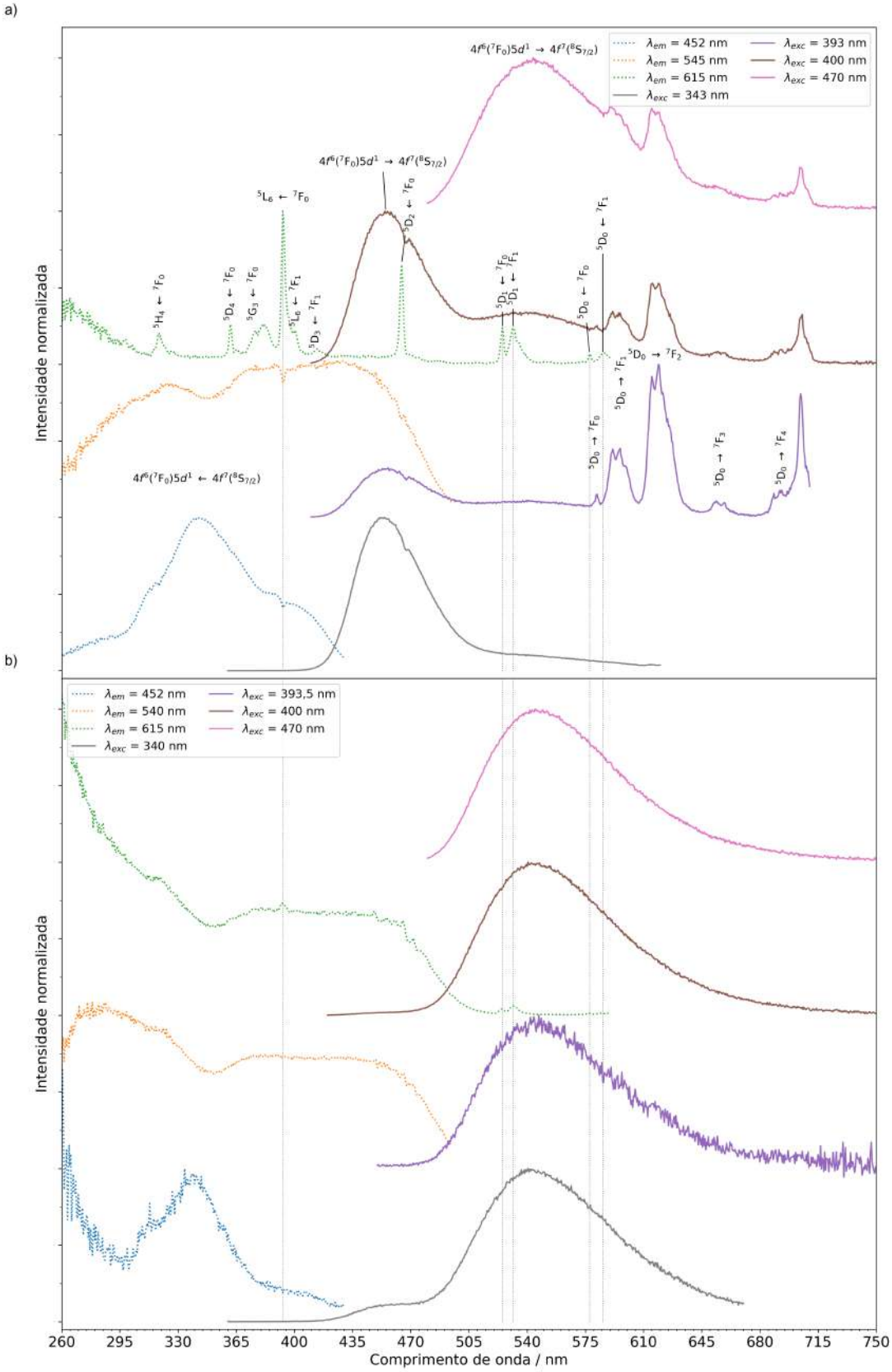


Figura 29 – Espectros de excitação, monitorando as emissões em 452, 545 ou 615 nm, e de emissão, excitando em torno de 340, 393, 400 ou 470 nm, em temperatura ambiente de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ sintetizados a 1325 °C depois do primeiro tratamento térmico **a)** com cadinho aberto e **b)** fechado.

Fonte: Elaborado pela autora (2026).

O primeiro tratamento térmico realizado a 1325 °C em comparação ao primeiro tratamento térmico realizado a 1350 °C com o cadinho entreaberto confirma que a redução não é controlada. A 1325 °C, embora a intensidade da emissão em torno de 540 nm em relação a banda em 450 nm esteja maior do que a obtida na síntese a 1350 °C, as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ também estão. Adicionalmente, são observadas novamente as transferências de energia do íon divalente ao trivalente nos comprimentos de onda de aproximadamente 393 e 465 nm

Quanto a síntese realizada a 1325 °C com a tampa fechada, a banda que predomina nos espectros de emissão sob todos os comprimentos de onda estudados é aquela em 540 nm. Contudo, a redução ainda não foi completa, sendo identificadas as transições $^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$, $^5D_1 \leftarrow {}^7F_{0,1}$ e $^5D_0 \leftarrow {}^7F_{0,1}$ no espectro de excitação monitorado em 615 nm, como indicado na Figura 29b.

A excitação monitorando a banda de emissão na região espectral do verde amarelado apresenta dois conjuntos de bandas alargadas. Uma vez que os orbitais *d* interagem com o ambiente químico, ocorre a quebra da degenerescência dos orbitais *d*, podendo separar-se em até 5 componentes a depender da simetria, sendo possível observar o desdobramento nos espectros de excitação. [19,66,126,136] Ademais, nos espectros de emissão, observa-se que o comprimento de onda de excitação também influencia na presença ou ausência da banda no azul. Essa, como discutido, pode ser tanto de fases espúrias que não foram identificadas no difratograma de raios X (Figura 10) ou do sítio da fase incomensurável.

Tendo em vista a menor quantidade de fases espúrias e a predominância do íon terra rara no estado de oxidação 2+ para a síntese realizada a 1325 °C com o cadinho completamente tampado, esse foi o material selecionado para o estudo em temperaturas criogênicas. Partindo da temperatura de 11 até 300 K foram obtidos espectros de emissão e de excitação, que são apresentados na Figura 30

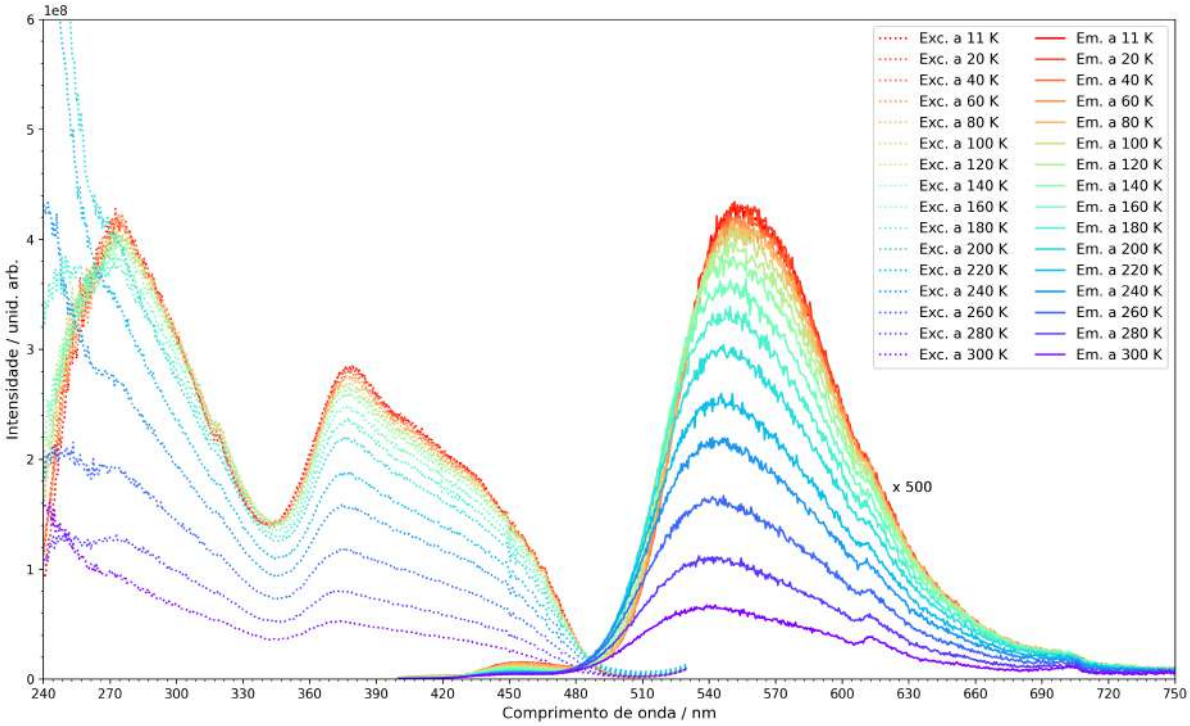


Figura 30 – Espectros de excitação, monitorado em 551 nm, e de emissão, com excitação em 275 nm, de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ sintetizados a 1325 °C depois do primeiro tratamento térmico com cadinho fechado obtidos entre 11 e 300 K com a emissão multiplicada em 500 vezes.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, como o esperado, a intensidade diminui. Há dois fatores mais prováveis a serem responsáveis por esse fenômeno: o cruzamento das curvas de potencial do estado excitado e do fundamental; ou a ionização térmica, ou seja, a promoção de portadores de carga (elétrons ou buracos) do ativador para a banda de condução (quando elétrons) ou para a banda de valência (quando buracos).

Para o caso do Eu^{2+}, é esperado que o portador carga seja o elétron a ser promovido à banda de condução do material, uma vez que esse tem a tendência oxidação do que a redução. Ao transferir o buraco para a banda de valência, o Eu^{2+} apresentaria a configuração instável de $Eu^{2+} + e^-$ (Eu^+), em comparação, considerando que o elétron é doado a banda de condução, a configuração final seria mais estável de $Eu^{2+} + h^+$ (Eu^{3+}). [20] Além da diminuição na intensidade da banda da emissão, nota-se um deslocamento para comprimentos de onda menores do máximo dessa.

A intensidade da emissão foi obtida com as áreas integradas após a transformada jacobiana para número de onda, que quando postas em função da temperatura apresentam um patamar inicial, na qual a relaxação ocorre preferencialmente pela emissão radiativa, seguido de uma expressiva queda na intensidade, quando energia térmica suficiente é fornecida ao sistema de forma que o esse dissipa energia de forma não radiativa, Figura 31. Essa curva foi ajustada à equação de Mott-Seitz, que considera somente uma barreira energética, de forma que a energia estimada dessa barreira é de 1029 ± 82 cm^{-1} e a temperatura de supressão térmica em que a

intensidade da emissão cai para 50% do seu valor inicial, T_{50}, calculada é de 246,3 $\pm$ 27,8 K

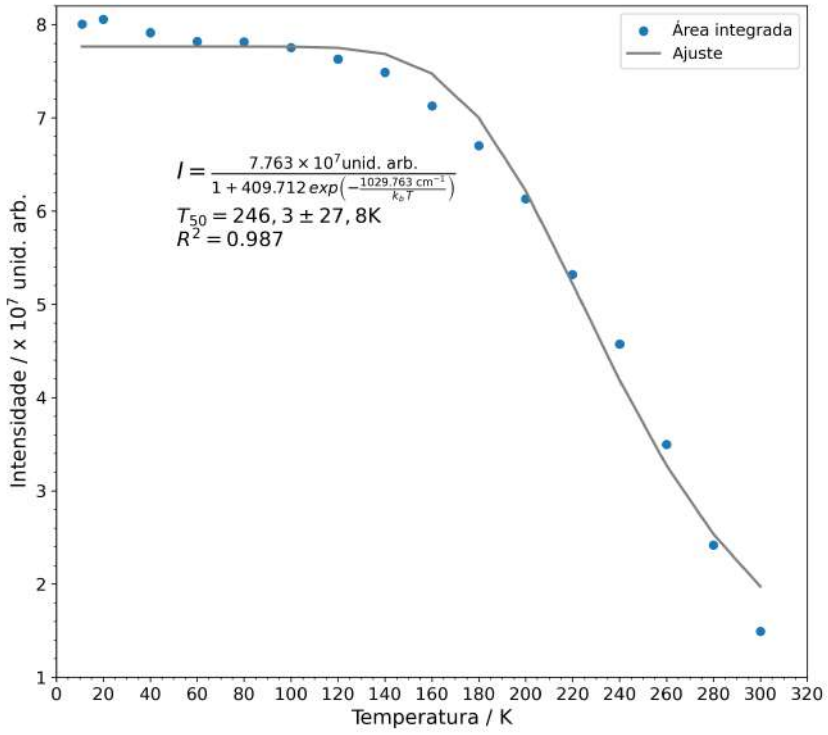


Figura 31 – Intensidade da emissão, excitando em 275 nm, de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ em função da temperatura.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Blasse *et al.* [137] calculou para o mesmo material a temperatura T_{50} de 285 K, uma diferença de 13,7% ao valor calculado por esse estudo. Como a emissão é suprimida em temperaturas maiores que aproximadamente 250 K, a utilização desse material em dispositivos que operam em temperaturas elevadas não é adequado.

Os mecanismos responsáveis pela perda de luminescência são: o cruzamento entre as curvas de energia potencial dos estados 5*d* e 4*f*; e a ionização térmica, na qual o estado excitado do Eu^{2+}, por estar energeticamente próximo ao mínimo da banda de condução, transfere um elétron para essa banda utilizando energia térmica. Uma vez na banda de condução, o elétron pode ser aprisionado em armadilhas (vacâncias ou dopantes), antes de retornar ao centro emissor e recombinar com o buraco (luminescência persistente) ou ter a energia dissipada de forma não radiativa se cair em um centro supressor. [138,139]

Para a investigação do deslocamento da banda referente a emissão do íon divalente, os espectros foram tratados primeiro removendo a contribuição do íon trivalente em energias menores que 17496 cm^{-1} (ou comprimentos de onda superiores a 571 nm), subtraindo a linha base e a banda foi decomposta em duas gaussianas como apresentado na Figura 32a tomando como exemplo a temperatura de 11 K. Com os valores de baricentro foram então plotados

o deslocamento em relação ao baricentro do primeiro espectro em função da temperatura, Figura 32b.

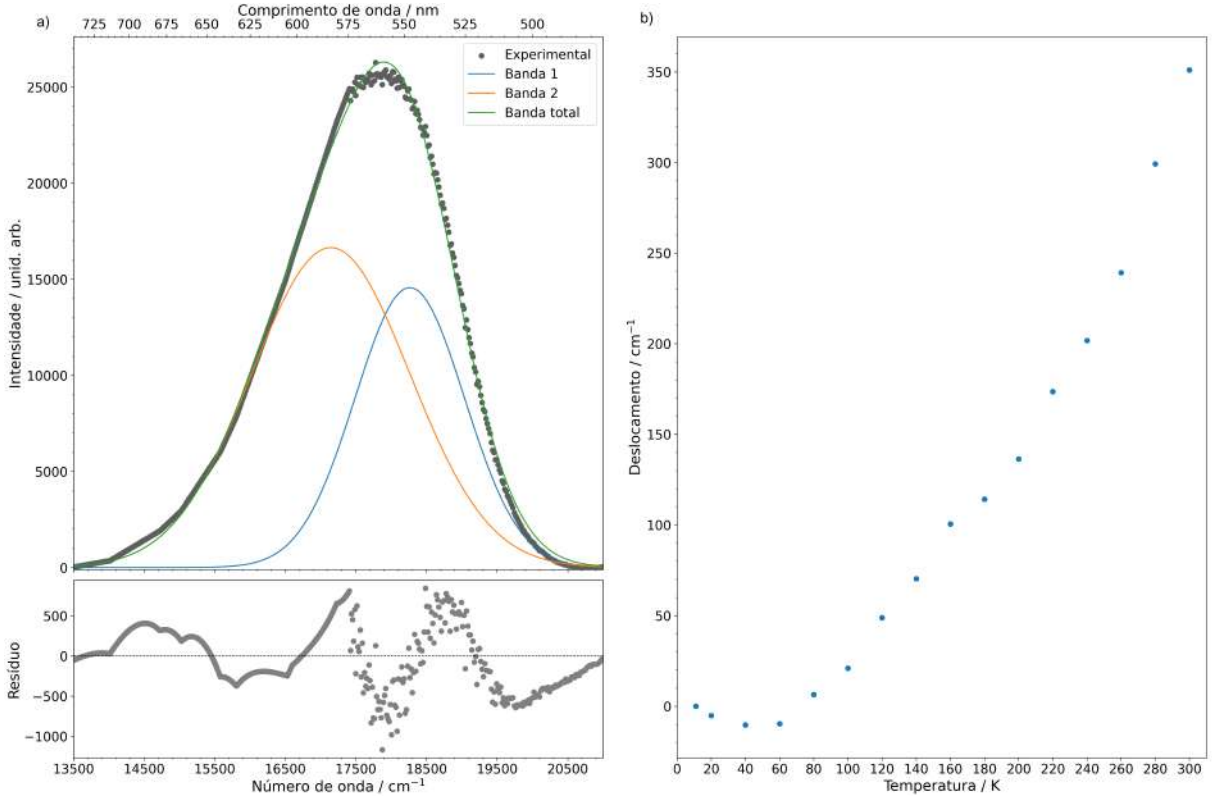


Figura 32 – Deslocamento do baricentro da banda de emissão de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ excitado em 275 nm em função da temperatura.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A presença de múltiplas bandas pode ser resultado da fase incomensurável. Deslocamentos do cátion no sítio de número de coordenação 8 e distorções dos tetraedros são necessárias para minimizar o desencaixe das folhas de tetraedros e os cátions que as ligam. Portanto, são obtidos sítios para o Ca^{2+} (na åkermanita) com número de coordenação variando de 6 a 8. O resultado de diferentes sítios na estrutura reflete em diferentes componentes no espectro de emissão. Nessa situação, a banda de maior comprimento de onda corresponde ao sítio com número de coordenação 6, uma vez que esse será menor, o que implica em maior força de campo cristalino e, consequentemente, menor energia de emissão.

Por sua vez, o deslocamento para energias maiores (ou comprimentos de onda menores) com o aumento da temperatura deve-se, provavelmente, à expansão térmica da matriz em resposta ao aquecimento. Uma vez que o desdobramento dos orbitais *d* é influenciado pela força do campo cristalino, o aumento do sítio cristalográfico resulta na diminuição da força do campo cristalino. Consequentemente, o desdobramento é menor e a diferença energética entre as configurações $4f^6$ $5d^1$ e $4f^7$ aumenta. [140] Foi observado que a banda em energias maiores diminui em intensidade em relação a banda em energias menores, não contribuindo para o deslocamento da banda total observado.

Em temperatura ambiente foi obtida a curva de decaimento de estado excitado monitorando a emissão na região do verde, apresentada na Figura 33. Nela é observada a presença clara de mais de um tempo de vida, especialmente, na curva plotada no gráfico semilogarítmico. Levando em consideração as duas gaussianas decompostas dos espectros de emissão, utilizou-se um ajuste biexponencial para descrever a curva.

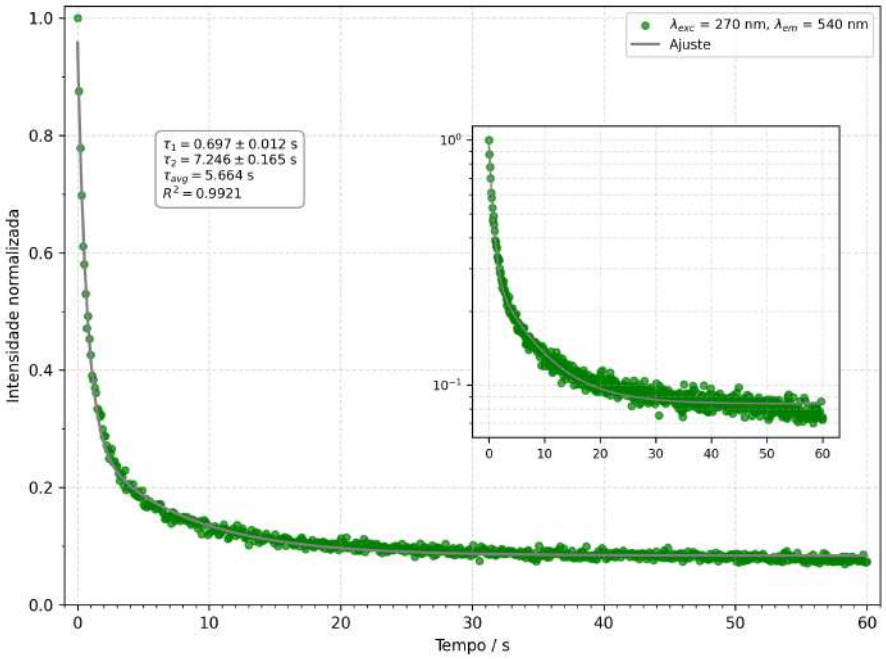


Figura 33 – Curva de decaimento de estado excitado de $(Ca_{0,99}Eu_{0,01})_2Si_2O_7$ após excitação em 275 nm por 5 segundos e monitorada a emissão em 540 nm obtida em temperatura ambiente.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Foi possível um ajuste com a função biexponencial, na qual foram obtidos os tempos de vida de 0,697 e 7,246 s. Sendo a transição *f - d* permitida, eram esperados tempos de vida na ordem dos microssegundos, confirmando o caráter de um emissor de luminescência persistente. Sendo a ionização térmica o mecanismo fundamental para que ocorra o aprisionamento de portadores de carga em armadilhas, comprova-se que esse mecanismo está presente nesse material e é um dos responsáveis pela supressão da luminescência nesse material.

Em relação a presença de ao menos dois tempos de vida diferentes, ela corresponde tanto aos dois sítios observados no espectro de emissão, quanto a presença das armadilhas. As armadilhas, dependendo da sua natureza: profundidade (energia para retornar o portador para a banda), sua densidade e concentração, resultaram em uma duração da luminescência persistente diferente em determinada temperatura. [20]

Para análise da luminescência persistente, é normalmente realizado após exaurir as armadilhas, aquecendo e mantendo a amostra no escuro. Na temperatura de interesse (comumentemente, em temperatura ambiente), as armadilhas são então carregadas com a irradiação de luz e obtém-se a intensidade depois da remoção da fonte de excitação, preferencialmente, é obtida a luminância (cd/m^2) em função do tempo até atingir 0,32 mcd/m^2, aproximadamente 100 vezes a sensibi-

lidade da visão humana adaptada ao escuro. [20] No entanto, esse material mostra que mesmo com defeitos intrínsecos da matriz, sem a adição de co-dopantes ou a criação de vacâncias de oxigênio, o fenômeno pode ser observado. Sendo esse fenômeno, quando a emissão ocorre na região do visível, aplicado em placas de emergência e sinalização noturna, botões e interruptores, mostradores de relógios, entre outros, [20,141] com destaque para aqueles na região do verde amarelado, 555 nm, que corresponde ao máximo da sensibilidade da visão humana.

Uma vez que a temperatura é um importante fator para a liberação dos portadores de carga das armadilhas, a definição da aplicação desse material pode utilizar-se da investigação da sua termoluminescência. Dessa forma, as formas de desaprisionamento podem ser melhor compreendidas, além de ser possível estimar a temperatura ótima de trabalho para a luminescência persistente. [141]

Foram realizadas medidas de rendimento quântico em temperatura ambiente com excitação em 275 e 393 nm. Os valores foram de 0,04 $\pm$ 0,01 e 0,07 $\pm$ 0,01. Esses valores tão baixos para esse material devem ser reflexo da ionização térmica desses materiais, visto que parte dos elétrons excitados devem estar aprisionados nas armadilhas antes da conclusão da medida em temperatura ambiente.

4.2.3 Manganês divalente: sonda espectroscópica

Para complementar o estudo realizado com as diferentes concentrações de manganês divalente dopando $Ca_2MgSi_2O_7$ apresentado anteriormente (ver Apêndice A), [107] realizou-se com o $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ o estudo da fotoluminescência na faixa de temperatura de 302 a 373 K (29 a 100 °C). Essa concentração foi a escolhida por conta da presença de duas bandas, centradas em 590 e 690 nm, provenientes do dopante em dois sítios não equivalentes, como observado nos espectros de excitação da Figura 34. Há também a presença de uma banda na região do azul, sendo observada também na matriz sem dopantes, como mostram os espectros de emissão da Figura 34.

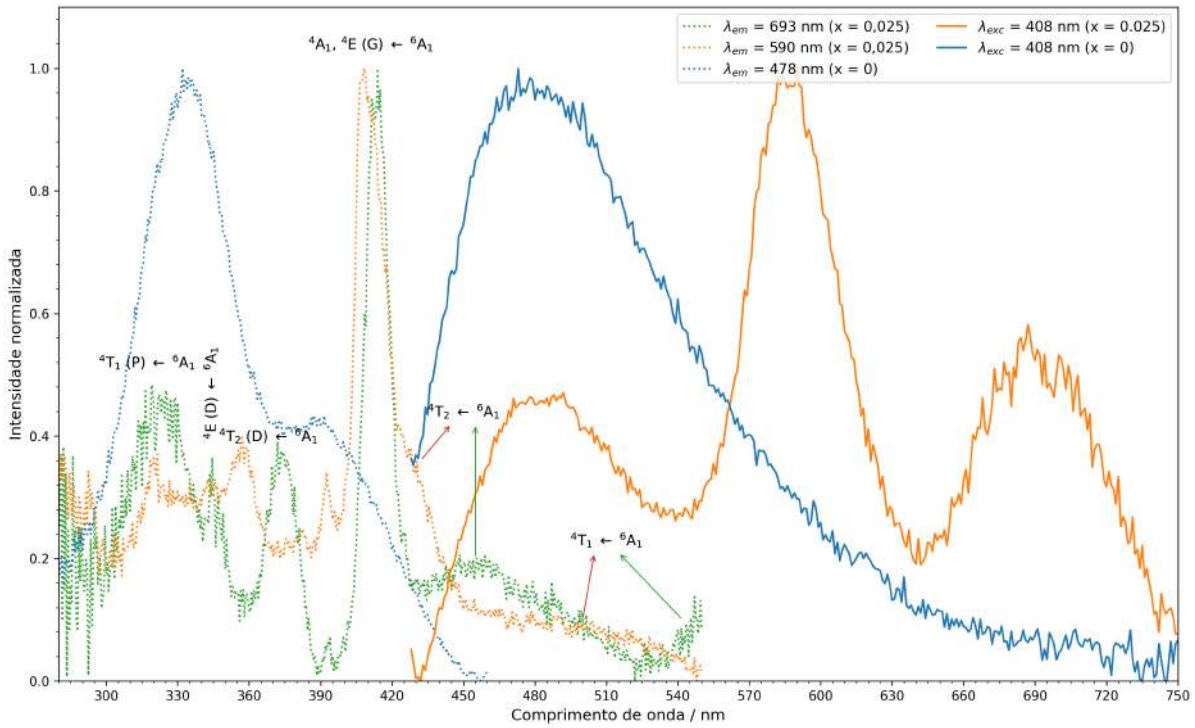


Figura 34 – Espectros de excitação e de emissão de $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$ com x = 0 e 0,025 em temperatura ambiente normalizados pela intensidade máxima. Os espectros de excitação foram obtidos monitorando as emissões em 693 e 590 nm para a amostra dopada e em 478 nm para a amostra sem dopante, e as amostras foram excitadas em 408 nm para os espectros de emissão.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Uma possível origem da banda em 480 nm é a presença de defeitos, que emitem mesmo quando o material é excitado em 408 nm, máximo para os espectros de excitação das emissões do íon ativador correspondendo a transição $^4A_1$, ^4E (G) ← $^6A_1$. Adicionalmente, nota-se que nos espectros de excitação do Mn^{2+} o sítio com maior força de campo cristalino, a banda em 690 nm, as transições $^4T_2$ ← $^6A_1$, $^4T_1$ ← $^6A_1$ apresentam-se mais bem resolvidas que no espectro monitorando a emissão a 590 nm, como o esperado pelo diagrama de Tanabe-Sugano, Figura 5.

No diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^5, é possível observar que enquanto os estados provenientes do ^4G se desdobram de formas diferentes, enquanto $^4A_1$, ^4E são independentes da força do campo cristalino, $^4T_2$ e $^4T_1$ diminuem em taxas diferentes à medida que a força do campo cristalino aumenta. Dessa forma, em sítios de força de campo cristalino maiores o desdobramento desses serão maiores resultando em um espectro de excitação com as bandas atribuídas a essas transições mais bem resolvidas.

Acerca de qual sítio gera cada emissão, a inferência não é direta. Os dois sítios de Mn^{2+} constatados na espectroscopia de fotoluminescência podem sugerir que o dopante substitui tanto sítios de Ca^{2+} quanto de Mg^{2+}, considerando somente os sítios da fase normal. Em relação aos raios iônicos, o Mg^{2+} tetraédrico apresenta raio de 0,57 Å, enquanto o Mn^{2+}, 0,66 Å, já o Ca^{2+} em número de coordenação 8 tem um raio iônico de 1,12 Å, comparado aos 0,96 Å do Mn^{2+}. Dessa forma, mesmo que a síntese seja realizada considerando total substituição no sítio de

Mg^{2+}, ela ainda pode ocorrer no sítio de Ca^{2+}.

Nessa situação, em um antiprisma quadrado regular, a distância entre o cátion e os ânions circundantes seriam maiores do que em um tetraedro, o que implicaria em uma força de campo cristalino maior para o segundo. No entanto, analisando a parte angular da função dos orbitais *d* em comparação a posição dos ligantes, conclui-se o contrário.

Para o tetraedro, imaginando esse em um cubo, os orbitais d_{xy}, d_{xz} e d_{yz} (T_2) têm lóbulos apontados para as arestas do cubo, enquanto os ligantes estão em vértices alternados desse cubo, de modo que os orbitais interagem lateralmente com eles. Já os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (E), apontam para as faces do cubo, ou seja, estão mais distantes dos ânions, sendo mais estabilizados. Sendo a ordem dos orbitais em energia crescente: $d_{x^2-y^2} = d_{z^2} < d_{xy}, d_{xz} = d_{yz}$.

Uma geometria cúbica, por apresentar ligantes em todos os vértices teria, hipoteticamente, um campo cristalino duas vezes mais forte que o tetraédrico. O antiprisma quadrado, por sua vez, é a rotação em 45° de uma das faces do cubo. Dessa forma, o orbital d_{z^2} permanece inalterado e o orbital d_{xy} será melhor estabilizado, 4 ligantes estarão mais afastados após a rotação em 45° da face em relação ao cubo. No entanto, o orbital $d_{x^2-y^2}$ estará mais próximo desses 4 ligantes, tornando-se menos estabilizado. Os orbitais d_{xz} e d_{yz} apresentarão dois lóbulos na mesma direção que dois ligantes, sendo os orbitais menos estabilizados. Em suma, espera-se que a ordem em energia crescente para um antiprisma quadrado ideal seja: $d_{z^2} < d_{xy} = d_{x^2-y^2} < d_{xz} = d_{yz}$. A figura Figura 35 ilustra os orbitais *d* em ambas as geometrias.

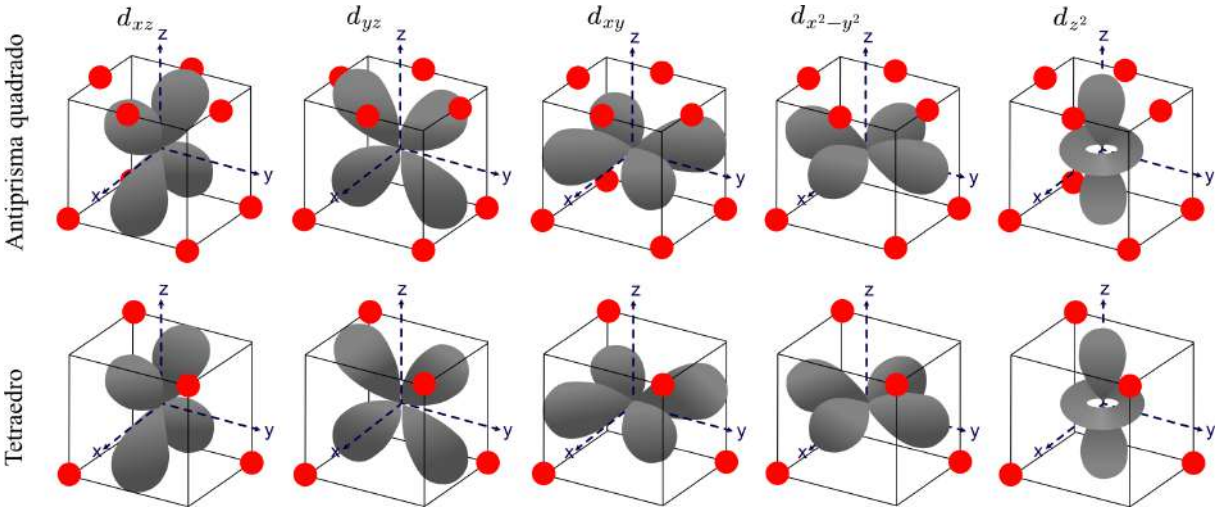


Figura 35 – Orbitais *d* nos sítios antiprisma quadrado e tetraedro.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Considerando esse aspecto, o sítio de força de campo cristalino maior seria o antiprisma quadrado. Ou seja, a emissão em 590 nm seria proveniente do Mn^{2+} substituindo Mg^{2+} e em 690 nm, substituindo Ca^{2+}.

Os dois sítios não equivalentes podem, entretanto, prover de dois sítios diferentes da fase incomensurável. É reportado que mesmo após a transição de fase ainda há resquícios de sítios distorcidos, detectados por meio de ressonância magnética nuclear de ângulo de spin mágico de

^{29}Si e difração de raios X. [37,45] Portanto, mesmo em temperaturas superiores a da transição, a emissão do dopante nessa fase poderia ser observada. Sendo esse o caso, a transição em 690 nm deve ser do sítio distorcido da fase incomensurável, uma vez que essa tem sua intensidade constantemente reduzida.

Os espectros de emissão em função da temperatura são apresentados na Figura 36. Com o aquecimento da amostra é possível constatar que as intensidades máximas de cada banda variam e ainda de formas distintas, sendo que a banda em 480 nm inicialmente decresce e cresce a partir de 323 K, a segunda tem comportamento similar, no entanto sua intensidade aumenta a partir de 358 K e a terceira banda, na região do vermelho profundo, monotonicamente torna-se menos intensa à medida que a amostra é aquecida.

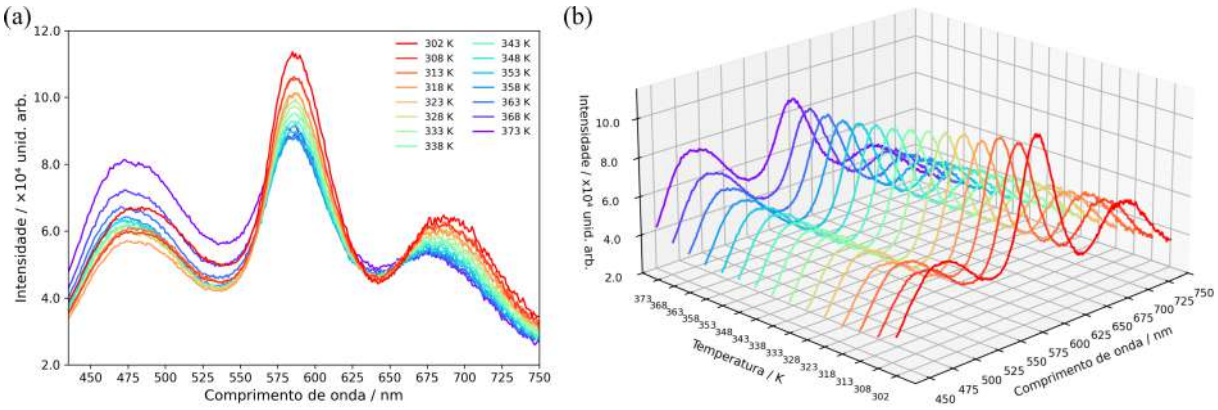


Figura 36 – Espectros de emissão de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ excitado em 408 nm obtidos entre 302 e 373 K e apresentados em **(a)** 2D e **(b)** 3D.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

A variação observada nas duas bandas mais energéticas do espectro (480 e 590 nm), podem ser por conta de transferência de energia das bandas com menor energia para essas. Ou seja, níveis vibracionais mais energéticos são populados ao fornecer energia térmica ao sistema e quando atingem um nível com energia compatível ao estado excitado do outro sítio a transferência ocorre para o outro sítio próximo. Dessa forma, mesmo com o aumento da temperatura, tem-se o aumento da intensidade das bandas em 480 e 590 nm e somente a diminuição da banda em 690 nm, que é despopulada de forma não radiativa por transferir sua energia aos demais níveis, além de mecanismos de supressão por temperatura.

O comportamento das razões entre as áreas integradas das bandas em função da temperatura mostra duas regiões lineares. A primeira que vai de temperatura ambiente até 85 °C e outra, depois dessa temperatura. Como mostra a Figura 37, após a regressão linear, o ponto de interseção das duas retas ocorre em aproximadamente 85,06 °C.

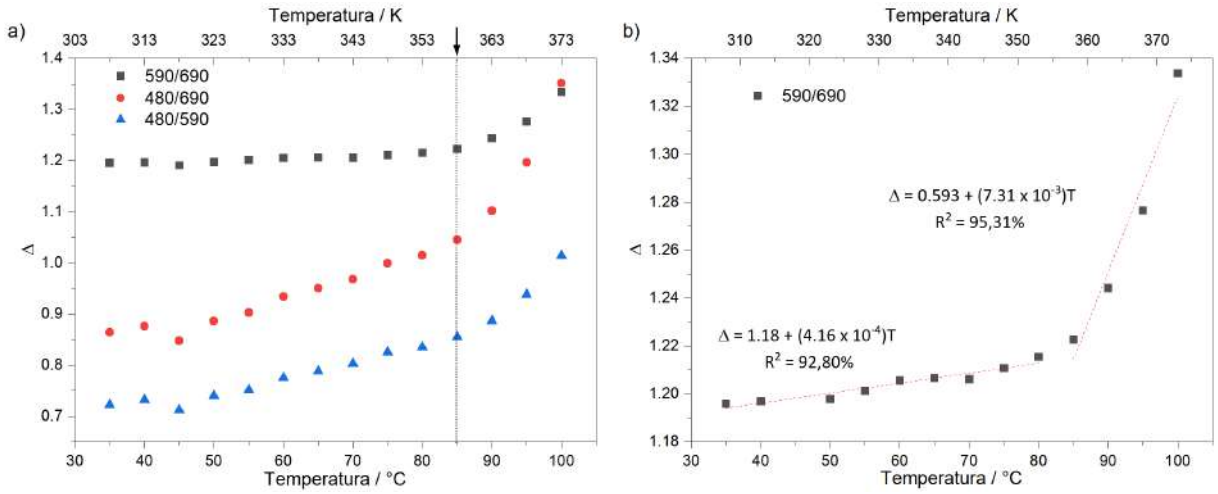


Figura 37 – (a) Razão entre as áreas das bandas de emissão de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ excitado em 408 nm entre 302 e 373 K (29 a 100 °C) e **(b)** a razão entre as emissões provenientes do ativador (centradas em 590 e 690 nm) após regressão linear das duas regiões.
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

Uma vez que a luminescência do Mn^{2+} é influenciada pelo ambiente químico ao redor, é esperado que a transição da fase incomensurável para a fase normal provoque mudanças na emissão desse ativador. Esse deve ser o motor que gerou a mudança observada nas razões das áreas, que ocorre na mesma região que o evento térmico observado nesse trabalho por DSC, sendo a diferença de 1,96% em relação a valor médio da temperatura *onset* durante o aquecimento, e na faixa de temperatura para essa transição observada na literatura de 77 a 93 °C (350 a 366 K) [29,30,37–40,42,47,49] para diferentes composições de melilitas.

Como o raio iônico do Mn^{2+} é 15,8% maior que o do Mg^{2+} tetracoordenado e 14,3% menor que o Ca^{2+} em número de coordenação 8, [116] o efeito desse dopante em qualquer um dos sítios cristalográficos seria de aumentar a temperatura de transição, [30,37–40,46,47,56] como observado e discutido na Figura 17. Apesar da incerteza do sítio ocupado, conclui-se que a transição *d-d* mostra-se sensível, como esperado, para a identificação de transições estruturais na matriz que hospede o manganês divalente.

O que parece corroborar com esse resultado e a atribuição das bandas em 590 e 690 nm ao Mn^{2+} substituído em sítio de Mg^{2+} e Ca^{2+}, respectivamente, é o deslocamento dessas bandas em função da temperatura. Após decompor as três, é observado que a banda atribuída a defeitos da matriz apresenta uma mudança no comportamento em 85 ºC, temperatura da transição de fase. Adicionalmente, a banda na região espectral do vermelho profundo (690 nm) apresenta uma maior variação em comparação a banda em 590 nm, como apresentado na Figura 38.

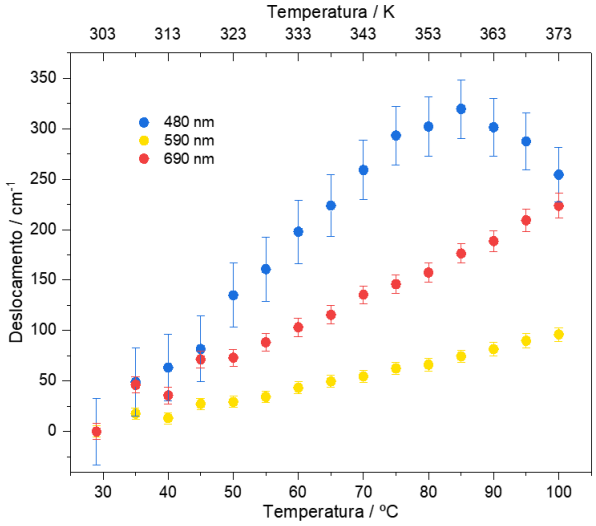


Figura 38 – Deslocamento das três bandas decompostas dos espectros de emissão de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ entre 302 e 373 K (29 a 100 °C).
Fonte: Elaborado pela autora (2026).

5 CONCLUSÃO

Como determinado por difração de raios X e por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, os materiais foram sintetizados tanto a 1350 quanto a 1325 °C. Destacam-se as sínteses realizadas com atmosfera redutora criada *in situ* pela oxidação de carvão ativado ao gás monóxido de carbono em cadinho de alumina completamente tampado. Nessas reduziu-se uma segunda etapa de cominuição seguida de tratamento térmico em 1350 ou 1325 °C, sendo obtido o material com um único processo de aquecimento. Acredita-se que durante a síntese o aumento da produção e do tempo de contato do monóxido de carbono com a amostra, além da temperatura favorecer a difusão, foram primordiais para a formação da fase de interesse.

Por calorimetria diferencial de varredura foi observado o efeito da dopagem na variação da temperatura da transição de fase. A dopagem com Eu^{3+} no sítio de Ca^{2+}, por conta de seu raio 4,82% menor, as tensões estruturais são levemente aumentadas, resultando no aumento de $1{,}59 \pm 0{,}14$ ° para a temperatura *onset* e $1{,}85 \pm 0{,}10$ ° para a temperatura do pico. O íon Mn^{2+} substituindo o Mg^{2+}, por ser 15,8% maior que o íon do metal alcalino terroso, aumentaria a instabilidade da fase normal de $Ca_2MgSi_2O_7$, assim como se substituísse o Ca^{2+}, cujo raio iônico do dopante é 14,5% menor, resultando na temperatura de transição de fase $3{,}67 \pm 0{,}26$ °C maior para o onset ou $3{,}79 \pm 0{,}18$ °C maior para o pico.

A fim de complementar os estudos anteriores, estudou-se brevemente a fase $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$. Foi possível concluir que a sua emissão predomina sobre a do material dopado com Eu^{3+} quando a concentração desse é muito alta. Por isso, o material com a menor concentração, $(Ca_{0,97}Eu_{0,02})_2MgSi_2O_7$, foi utilizado para os estudos de termometria.

No estudo de 298 a 373 K (25 a 100 °C) realizado com o material sintetizado a 1350 °C foi constatado que um sensor raciométrico entre as transições provenientes do nível $^5D_1$ e $^5D_0$ seriam ideias para um termômetro sensível. Entretanto, nessa faixa de temperatura ainda não era obtido um bom acoplamento térmico, de modo que a razão sinal ruído era muito baixa para as transições $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$.

Mesmo sintetizado a 1325 °C, os espectros de emissão e de excitação do material com mesma concentração de dopantes apresentaram perfis similares a síntese em temperatura mais elevada. Com esse material aprofundou-se no estudo das intensidades das mesmas transições na faixa de temperatura de 373 a 837 K (100 a 564 °C). Nessa faixa, a sensibilidade relativa máxima foi de 1,92% a 373 K, enquanto a incerteza máxima na temperatura de 1,71 K a 823 K.

O íon Eu^{3+} foi reduzido a Eu^{2+} com a metodologia de síntese proposta, que utiliza a atmosfera redutora criada *in situ* com a oxidação de carvão ativado para a formação de monóxido de carbono (CO). Adicionalmente, a redução foi quase completa quando realizada a síntese com o cadinho completamente tampado, somando a otimização da formação da fase de interesse com uma única etapa de tratamento térmico que esse sistema resultou. Comparativamente, a síntese com o cadinho entreaberto, além de necessitar de duas etapas de cominuição e aquecimento para minimização das fases espúrias, resultou em uma maior quantidade de Eu^{3+} restante como

observado nos espectros de excitação e de emissão, que apresentam as bandas finas características do íon trivalente.

O estudo da matriz dopada com Eu^{2+} na faixa de temperatura de 11 a 300 K mostrou que a supressão térmica a 50% da intensidade (T_{50}) da emissão em 540 nm é estimada para ocorrer em 246,3 $\pm$ 27,8 K, valor relativamente baixo quando se pensa na sua aplicação em LEDs. No entanto, revela aspectos das propriedades desse material, como a possibilidade de ionização térmica. Essa característica garante a esse a capacidade de ser um emissor de luminescência persistente. Além de, nessa mesma faixa de temperatura, apresentar sensibilidade a variação de temperatura, que pode ser aferida em relação ao deslocamento do baricentro da banda em função da temperatura.

Na mesma faixa de temperatura de 11 a 300 K, quando excitado no ultravioleta, 275 nm, observa-se o deslocamento do máximo da banda em 540 nm. Essa é composta de duas gaussianas e seu deslocamento em temperaturas superiores a 60 K para comprimentos de onda menores, ou energias maiores, se deve à expansão térmica da matriz com o aquecimento. O aumento do sítio cristalográfico implica em uma força de campo cristalino menor e, consequentemente, uma maior energia para a transição $4f^6\ 5d^1 \rightarrow 4f^7$.

Por fim, para o material $(Ca_{0,99}Eu^{2+}{}_{0,01})_2MgSi_2O_7$, observou-se que a duração da luminescência persistente do material é na ordem dos segundos. A curva de decaimento de estado excitado obtida após 5 segundos de excitação em 275 nm mostra um decaimento biexponencial com os tempos de vida calculados em 0,697 e 7,246 s.

Para a åkermanita dopada com Mn^{2+}, o estudo das propriedades luminescentes na faixa de temperatura de 302 a 373 K (29 a 100 °C) mostrou que as três bandas variam em intensidade em função da temperatura. A intensidade da banda em 480 nm, proveniente de defeitos na matriz, aumenta em a partir de 323 K, enquanto a intensidade da banda em 590 nm aumenta somente a partir de 358 K e a em 690 nm decresce em intensidade à medida que a temperatura aumenta.

Adicionalmente, sendo a transição $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ do Mn^{2+} fortemente influenciada pela força do campo cristalino, a transição da fase incomensurável para a fase normal pôde ser estimada com a razão entre as bandas dos espectros de emissão em função da temperatura. Foi obtido, por esse método, uma temperatura de transição de fase de aproximadamente 85,06 °C, que concorda com a temperatura *onset* obtida pelo DSC de 83,42 °C. Esse resultado demonstra que esse metal de transição também pode ser utilizado como uma sonda espectroscópica para a identificação de mudanças estruturais causadas pela temperatura.

Muitas perguntas ainda foram deixadas em aberto, sendo algumas delas enumeradas a seguir como perspectivas futuras:

- Diferenciação de sítios ocupados por Eu^{3+} por meio da espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo;

- Investigação da fotoluminescência especificamente na faixa de temperatura da transição da fase incomensurável para a fase normal de $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{3+}, possivelmente o

deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em função da temperatura;

- Comprovar a presença de mais de uma componente na banda de emissão larga de $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+} com espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo;
- Estudo da termoluminescência do material dopado com Eu^{2+} a fim de investigar as armadilhas responsáveis pela lumminescência persistente;
- Sintetizar materiais codopados com Eu^{2+}/Mn^{2+} ou Eu^{2+}/Eu^{3+}, para material emissor na região do vermelho e verde com intuito de sintetizar luminóforo para LEDs;
- Aprofundamento da fase $Ca_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$, em especial, a fotoluminescência desse.

REFERÊNCIAS

[1] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer, 1994. 232 p.

[2] RONDA, C. (Ed.). **Luminescence**: From theory to applications. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 260 p.

[3] SIGOLI, F.; BISPO, A.; SOUSA, P. (Ed.). **Lantanídeos**. Campinas: Editora Átomo, 2022. 420 p.

[4] TEETS, T. S. **Photoluminescence**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2021. 207 p.

[5] VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2223–2286, 1996. DOI:10.1351/pac199668122223.

[6] BOS, A. Theory of thermoluminescence. **Radiation Measurements**, v. 41, p. S45–S56, 2007. DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.01.003.

[7] YU, J. et al. Principles, properties, and sensing applications of mechanoluminescence materials. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, p. 14968, 2023. DOI:10.1039/d3tc02729e.

[8] BÜNZLI, J.-C. G.; WONG, K.-L. Lanthanide mechanoluminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 1, p. 1–41, 2018. DOI: 10.1016/j.jre.2017.09.005. ISSN 1002-0721.

[9] MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry**: a molecular approach. Nova Deli: Viva Books, 2008. 1270 p.

[10] XIE, R.-J. et al. **Nitride Phosphors and Solid-State Lighting**. Boca Raton: CRC Press, 2011. 316 p.

[11] GURNEY, R. W.; MOTT, N. F. Luminescence in solids. **Transactions of the Faraday Society**, The Royal Society of Chemistry, v. 35, p. 69–73, 1939. DOI: 10.1039/TF9393500069.

[12] ATKINS, P.; PAULA, J. de; SMITH, D. **Físico-Química**: Fundamentos. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 515 p.

[13] ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. **Físico-Química**. 12. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2026. v. 1. 444 p.

[14] HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide Luminescence**: Photophysical, analytical and biological aspects. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. 388 p.

[15] MOTT, N. F. On the absorption of light by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 167, n. 930, p. 384–391, 1938. DOI: 10.1098/rspa.1938.0137.

[16] SEITZ, F. An interpretation of crystal luminescence. **Transactions of the Faraday Society**, v. 35, n. 0, p. 74–85, 1940. DOI: 10.1039/TF9393500074.

[17] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015. ISSN 0010-8545.

[18] FERREIRA, R. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}]\cdot 14H_2O$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, v. 121, n. 2, p. 561–567, 2006. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.12.044.

[19] O., J. Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 52, n. 1, p. 101–174, 1991. DOI: 10.1016/0022–3697(91)90062–5.

[20] XU, J.; TANABE, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 581–620, 2019. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.047.

[21] LEE, J. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Blucher, 1999. 529 p.

[22] MARCINIAK, L. et al. Luminescence thermometry with transition metal ions. a review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 469, p. 214671, 2022. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214671.

[23] FIGGIS, B. N.; HITCHMAN, M. A. **Ligand field theory and its applications**. New York: Wiley-VCH, 2000. 354 p.

[24] WARREN, B. The Structure of Melilite $(Ca, Na)_2(Mg, Al)_1(Si, Al)_2O_7$. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 74, p. 131–138, 1930. DOI: 10.1524/zkri.1930.74.1.131.

[25] WARREN, B.; TRAUTZ, O. The Structure of Hardystonite $Ca_2ZnSi_2O_7$. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 75, p. 525–528, 1930. DOI: 10.1515/zkri–1930–0136.

[26] SMITH, J. Reexamination of the crystal structure os melilite. **American Mineralogist**, v. 38, p. 643–661, 1953.

[27] OHMASA, M.; HAGIYA, K.; KUSAKA, K. Modulated structures in melilites. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, v. 97, p. 199–206, 2002. DOI: 10.2465/jmps.97.199.

[28] KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos materiais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

[29] HEMINGWAY, B. S. et al. Åkermanite: Phase transitions in heat capacity and thermal expansion, and revised thermodynamic data. **Journal of Mineralogical Association of Canada**, v. 24, p. 425–434, 1986.

[30] SEIFERT, F. et al. A Commensurate-Incommensurate Phase Transition in Iron-Bearing Åkermanites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 14, p. 26–35, 1987. DOI: 10.1007/BF00311145.

[31] HEURCK, C. V.; TENDELOO, G. V.; AMELINCKX, S. The modulated structure in the melilite $Ca_2ZnGe_2O_7$. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 18, p. 441–452, 1992. DOI: 10.1007/BF00200967.

[32] HAGIYA, K.; OHMASA, M.; IISHI, K. The modulated structure of synthetic co-åkermanite, $Ca_2CoSi_2O_7$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 49, p. 172–179, 1993. DOI: 10.1107/S0108768192008048.

[33] YANG, H. et al. Structural change associated with the incommensurate-normal phase transition in akermanite, $Ca_2MgSi_2O_7$, at high pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, p. 510–519, 1997. DOI:10.1007/s002690050066.

[34] KUSAKA, K. et al. On variety of the ca coordination in the incommensurate structure of synthetic iron-bearing akermanite, $Ca_2(Mg_{0.55}, Fe_{0.45})Si_2O_7$. **Mineralogical Journal**, p. 47–58, 1998. DOI: 10.2465/minerj.20.47.

[35] HAMADA, M.; AKASAKA, M. Distribution of cations at two tetrahedral sites in $Ca_2MgSi_2O_7 - Ca_2Fe^{3+}AlSi_O7$ series synthetic melilite and its relation to incommensurate structure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 40, p. 259–270, 2013. DOI: 10.1007/s00269–013–0566–8.

[36] BINDI, L. et al. Five-dimensional structure refinement of natural melilite, $(Ca_{1.89}Sr_{0.01}Na_{0.08}K_{0.02})(Mg_{0.92}Al_{0.08})(Si_{1.98}Al_{0.02})O_7$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 57, p. 739–746, 2001. DOI: 10.1107/S0108768101014495.

[37] KUSAKA, K. et al. Determination of structures of $Ca_2CoSi_2O_7$, $Ca_2MgSi_2O_7$, and $Ca_2(Mg_{0.55}Fe_{0.45})Si_2O_7$ in incommensurate and normal phases and observation of diffuse streaks at high temperature. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 28, p. 150–166, 2001. DOI: 10.1007/s002690000147.

[38] SCHOSNIG, M. et al. In situ electron diffraction study of synthetic $(Ca_{1-x}Sr_x)_2MgSi_2O_7$ åkermanites. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 215, p. 495–498, 2000. DOI: 10.1524/zkri.2000.215.9.495.

[39] MERLINI, M.; GEMMI, M.; ARTIOLI, G. Thermal expansion and phase transitions in åkermanite and gehlenite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 32, p. 189–196, 2005. DOI: 10.1007/s00269–005–0458–7.

[40] MCCONNELL, J. et al. The nature of the incommensurate structure in åkermanite, $Ca_2MgSi_2O_7$, and the character of its transformation from the normal structure. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 215, p. 669–677, 200. DOI: 10.1524/zkri.2000.215.11.669.

[41] BAGAUTDINOV, B. et al. Low-temperature studies on the two-dimensional modulations in åkermanite-type crystals: $Ca_2MgSi_2O_7$ and $Ca_2ZnSi_2O_7$. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 29, p. 346–350, 2002. DOI: 10.1007/s00269–002–0238–6.

[42] BINDI, L.; BONAZZI, P. Incommensurate–normal phase transition in natural melilite: an in situ high-temperature x-ray single-crystal study. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 32, p. 89–96, 2005. DOI: 10.1007/s00269–004–0439–2.

[43] MERLINI, M. et al. High-temperature behaviour of melilite: In situ x-ray diffraction study of gehlenite-åkermanite-na melilite solid solution. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 35, p. 147–155, 2008. DOI: 10.1007/s00269–007–0206–2.

[44] MERLINI, M. et al. High-pressure behavior of åkermanite and gehlenite and phase stability of the normal structure in melilites. **American Mineralogist**, v. 94, p. 704–709, 2009. DOI: 10.2138/am.2009.3072.

[45] MERWIN, L.; SEBALD, A.; SEIFERT, F. The incommensurate-commensurate phase transition in akermanite, $Ca_2MgSi_2O_7$, observed by in-situ ^{29}Si mas nmr spectroscopy. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 16, p. 725–756, 1989. DOI: 10.1007/BF00209697.

[46] IISHI, K.; FUJINO, K.; FURUKAWA, Y. Electron microscopy studies of akermanites $(Ca_{1-x}Sr_x)_2CoSi_2O_7$ with modulated structure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 17, p. 467–471, 1990. DOI: 10.1007/BF00212217.

[47] IISHI, K. et al. Heat capacity anomalies at incommensurate-normal transition of åkermanite solid solution $(Ca, Sr)_2(Mg, Co, Zn, Fe)Si_2O_7$. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 17, p. 720–725, 1991. DOI: 10.1007/BF00202243.

[48] WEBB, S.; ROSS, C.; LIEBERTZ, J. Thermal expansion and spontaneous strain associated with the normal-incommensurate phase transition in melilites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 18, p. 522–525, 1992. DOI: 10.1007/BF00205268.

[49] MĄCZKA, M. et al. High-resolution brillouin scattering studies of phase transitions in $Ca_2MgSi_2O_7$ and $Ca_2ZnSi_2O_7$ silicates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 638, p. 34–37, 2015. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.055.

[50] HANUZA, J. et al. Polarized IR and Raman spectra of $Ca_2MgSi_2O_7$, $Ca_2ZnSi_2O_7$ and $Sr_2MgSi_2O_7$ single crystals: Temperature-dependent studies of commensurate to incommensurate and incommensurate to normal phase transitions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 191, p. 90–101, 2012.

[51] Report of the Executive Committee for 1991. **Acta Crystallographica Section A**, v. 48, n. 6, p. 922–946, 1992. DOI: 10.1107/S0108767392008328.

[52] BINDI, L. When minerals become complex: an elementary introduction to superspace crystallography to describe natural-occurring incommensurately modulated structures. **Rendiconti Lincei**, v. 19, p. 1–16, 2008. DOI : 10.1007/s12210–008–0001–0.

[53] JANSSEN, T.; JANNER, A. Incommensurability in crystals. **Advances in Physics**, v. 36, n. 5, p. 519–624, 1987. DOI: 10.1080/00018738700101052.

[54] MARIETTE, C. et al. Phase transitions within crystals that are aperiodic by construction. **Physical Review B**, v. 106, p. 134109, 2022. DOI: 10.1103/PhysRevB.106.134109.

[55] WOLFF, P. M. de; JANSSEN, T.; JANNER, A. The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation. **Acta Crystallographica Section A**, v. 37, n. 5, p. 625–636, 1981. DOI: 10.1107/S0567739481001447.

[56] BAGAUTDINOV, B. et al. Two-dimensional incommensurately modulated structure of $(Sr_{0.13}Ca_{0.87})_2CoSi_2O_7$ crystals. **Acta Crystallographica Section B**, v. 56, p. 81–821, 2000. DOI: 10.1107/S0108768100006716.

[57] YANG, Y.-T. et al. Tailoring structural, mechanical, and osteogenic properties of $CaMgSi_2O_6$/$Ca_2MgSi_2O_7$ bioceramics via Sr and Ce substitution for optimized bone implant performance. **Ceramics International**, v. 51, n. 28, Part B, p. 57687–57700, 2025. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.09.471.

[58] SHUKERI, N. H. A. et al. A Review on Synthesis, Properties and Biomedical Applications of Akermanite. **Sains Malaysian**, v. 54, p. 2477–2497, 2025. DOI: 10.17576/jsm–2025–5410–12.

[59] YANG, H. et al. Highly crystalline persistent luminescent glass-ceramic for optical anti-counterfeiting. **Ceramics International**, v. 51, n. 4, p. 5069–5076, 2025. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.479.

[60] IGASHIRA, K. et al. Effects of dopant concentration in Eu-doped $Ca_2MgSi_2O_7$ single crystalline scintillators. **Materials Research Bulletin**, v. 135, p. 111155, 2021. DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111155.

[61] OGAWA, T. et al. Scintillation properties of Ce- and Eu-doped $Ca_2MgSi_2O_7$ crystals. **Optical Materials**, v. 89, p. 63–67, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.12.056.

[62] KURIYAN, N. S. et al. Investigation to Understand the Role of Phase Variation in Red Emitting Eu^{3+}-Doped Calcium Magnesium Silicate Phosphor for In Vitro Bioimaging. **ACS Applied Bio Materials**, v. 8, p. 1646–1663, 2025. DOI: 10.1021/acsabm.4c01779.

[63] SHARMA, A. A. et al. Noninvasive treatment of psoriasis and skin rejuvenation using an akermanite-type narrowband emitting phosphor. **Luminescence**, v. 38, n. 9, p. 1668–1677, 2023. DOI: 10.1002/bio.4554.

[64] HE, H. et al. Observation of Fluorescence and Phosphorescence in $Ca_2MgSi_2O_7$: Eu^{2+}, Dy^{3+} Phosphors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 3, p. J69, 2010. DOI: 10.1149/1.3276091.

[65] CAO, H.; LIU, M.; CHEN, H. The luminescent properties of long afterglow phosphors: $Ca_2MgSi_2O_7$: Eu^{2+}, Tm^{3+} with different preparation temperatures. **Physica B: Condensed Matter**, v. 571, p. 243–246, 2019. DOI: 10.1016/j.physb.2019.07.013.

[66] AITASALO, T. et al. Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}, R^{3+} materials. **Radiation Measurements**, v. 42, n. 4, p. 644–647, 2007. DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.01.058.

[67] JIANG, L.; CHANG, C.; MAO, D. Luminescent properties of $CaMgSi_2O_6$ and $Ca_2MgSi_2O_7$ phosphors activated by Eu^{2+}, Dy^{3+} and Nd^{3+}. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 360, n. 1, p. 193–197, 2003. DOI: 10.1016/S0925–8388(03)00361–X.

[68] KONG, Y. et al. Oxygen-vacancy rich in melilite to modulate the persistent luminescence for multi-functional applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, p. 9262–9270, 2023. DOI: 10.1039/D3TC01310C.

[69] CHEN, Y. et al. Comparison study of the luminescent properties of the white-light long afterglow phosphors: $Ca_xMgSi_2O_{5+x}$:Dy^{3+}(x=1, 2, 3). **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 5, p. 531–535, 2009. DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.12.008.

[70] SAHU, I. P.; BISEN, D. P.; BRAHME, N. Luminescence properties of green-emitting $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+} phosphor by a solid-state reaction method. **Luminescence**, v. 30, n. 7, p. 1125–1132, 2015. DOI: 10.1002/bio.2869.

[71] ZHANG, H. W. et al. $A_2MgSi_2O_7$:Eu(A=Ca,Sr), Mechanoluminescence, Thermoluminescence (TL). **Key Engineering Materials**, v. 388, p. 305–308, 2008. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.388.305.

[72] YAN, Y. et al. Trap-regulated highly efficient mechanoluminescence and persistent mechanoluminescence of $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, p. 11509–11517, 2023. DOI: 10.1039/D3TC02030D.

[73] SAHU, I. P. et al. Luminescence properties of Eu^{2+}, Dy^{3+}-doped $Sr_2MgSi_2O_7$, and $Ca_2MgSi_2O_7$ phosphors by solid-state reaction method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 6649–6664, 2015. DOI: 10.1007/s11164–014–1767–6.

[74] SAHU, I. P. et al. Enhancement of the photoluminescence and long afterglow properties of $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+} phosphor by Dy^{3+} co-doping . **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, p. 1823–1843, 2016. DOI: 10.1007/s11164–015–2120–4.

[75] ZHANG, H. et al. Development of mechanoluminescent micro-particles $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu,Dy and their application in sensors. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 2, p. 610–613, 2009. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.124.

[76] ZHANG, H. et al. Green Mechanoluminescence of $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu and $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu,Dy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 2, p. J55, 2007. DOI: 10.1149/1.2816215.

[77] SHRIVASTAVA, R. et al. Photoluminescence, trap states and thermoluminescence decay process study of $Ca_2MgSi_2O_7$: Eu^{2+}, Dy^{3+} phosphor. **Bulletin of Materials Science**, v. 37, n. 4, p. 925–929, 2014. DOI: 10.1007/s12034–014–0027–0.

[78] SAHU, I. P. Effect of charge compensator ion on dysprosium doped di-calcium magnesium di-silicate phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 892–902, 2017. DOI: 10.1007/s10854–016–5604–0.

[79] LIN, L. et al. Photo-luminescence properties and thermo-luminescence curve analysis of a new white long-lasting phosphor: $Ca_2MgSi_2O_7$: Dy^{3+}. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 5, p. 749–752, 2009. DOI: 10.1016/S1002–0721(08)60328–2.

[80] FUJII, A. et al. Tb-concentration dependence of thermoluminescence properties in Tb-doped $Ca_2MgSi_2O_7$ single crystals. **Optical Materials**, v. 169, p. 117677, 2026. DOI: 10.1016/j.optmat.2025.117677.

[81] MIYAZAKI, K. et al. Thermoluminescence properties of Pr-doped $Ca_2MgSi_2O_7$ single crystals synthesized by the floating zone method for dosimetric applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1063, p. 187726, 2026. DOI: 10.1016/j.jallcom.2026.187726.

[82] YANG, H. K. et al. Crystal growth and photoluminescence characteristics of $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{3+} thin films grown by pulsed laser deposition. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 10, p. 2871–2874, 2012. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.04.048.

[83] ONANI, M. O.; DEJENE, F. B. Photo-luminescent properties of a green or red emitting Tb^{3+} or Eu^{3+} doped calcium magnesium silicate phosphors. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 137–140, 2014. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.003.

[84] BASAVARAJ, R. et al. Excellent photoluminescence and electrochemical properties of Sm^{3+} doped $Ca_2MgSi_2O_7$ nanophosphor: Display and electrochemical sensor applications. **Journal of Rare Earths**, v. 42, n. 6, p. 1046–1055, 2024. DOI: 10.1016/j.jre.2023.06.007.

[85] ZHANG, C. et al. Promising excitation-responsive phosphors $Ca_xMgSi_2O_{x+5}$: Eu^{2+}, Dy^{3+} with dual-mode luminescent centers for advanced anti-counterfeiting technology. **Ceramics International**, v. 51, n. 5, p. 5597–5609, 2025. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.372.

[86] PRASSANNO, N. M.; NIMJE, P. P.; SHRIVASTAVA, R. Studies on Up-Conversion Photoluminescence Exhibited by Er^{3+}-Doped Akermanite (Di-Calcium Magnesium Silicate) Phosphors. **Russian Physics Journal**, v. 67, p. 1477–1482, 2024. DOI: 10.1007/s11182–024–03271–5.

[87] KAMINSKII, A. A. et al. Stimulated emission ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ channel) with LD and Xe-flashlamp pumping of tetragonal, incommensurately modulated $Ca_2MgSi_2O_7$:Nd^{3+}(Na^+) – a new disordered laser crystal. **Laser Physics Letters**, v. 7, n. 12, p. 876, 2010. DOI: 10.1002/lapl.201010078.

[88] NAKAO, H. et al. Investigation of the laser and optical properties of Nd^{3+}:Ba(Zr, Mg, Ta)O_3 ceramic, Nd^{3+}(Na^+):$Ca_2MgSi_2O_7$ single crystal, and Yb^{3+}:$Lu_3Al_5O_{12}$ ceramic. **Optical Materials**, v. 35, n. 4, p. 700–703, 2013. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.05.029.

[89] PIMPALKAR, A. et al. Judd–Ofelt Analysis and Photoluminescence in $Ca_2MgSi_2O_7$: Sm^{3+} Phosphor. **Journal of Electronic Materials**, v. 53, p. 6963–6973, 2024. DOI: 10.1007/s11664–024–11375–4.

[90] BIRKEL, A. et al. Microwave assisted preparation of Eu^{2+}-doped Åkermanite $Ca_2MgSi_2O_7$. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 6, p. 739–745, 2012. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.03.014.

[91] HE, Z. et al. Synthesis and luminescence properties of a new green emitting $Ca_2MgSi_2O_{7-x}N_x$:Eu^{2+} phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 36–40, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.10.179.

[92] ZHANG, M. et al. Luminescence properties of $M_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+} (M=Ca, Sr) phosphors and their effects on yellow and blue LEDs for solid-state lighting. **Optical Materials**, v. 30, n. 4, p. 571–578, 2007. DOI: 10.1016/j.optmat.2007.01.008.

[93] CHAWARE, P. et al. Photoluminescence and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} doped akermanite silicate phosphors for solid state lighting. **Optical Materials**, v. 133, p. 112945, 2022. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112945.

[94] MONDAL, K.; MANAM, J. Enhancement of photoluminescence in Eu^{3+} co-activated $Ca_2MgSi_2O_7$:Dy^{3+} phosphors for solid state lighting application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1125, p. 503–513, 2016. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.07.028.

[95] YE, C. $Ca_2MgSi_2O_7$:Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+} phosphors: Multicolor tunable luminescence via $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ and $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfers. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 75–81, 2019. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.05.004.

[96] FENG, H. et al. Tuning photoluminescence in the Ce^{3+}/Tb^{3+} doped $Ca_2MgSi_2O_7$ phosphors. **Optik**, v. 193, p. 162967, 2019. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.162967.

[97] CHANG, T.-M. C. C.-K. White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu, Mn through energy transfer. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 16, p. 161901, 2007. DOI: 10.1063/1.2722670.

[98] SHRIVASTAVA, R. et al. Judd–Ofelt analysis of Dy^{3+} doped $Ca_2MgSi_2O_7$ phosphors resulting in white light emission. **Optoelectronics letters**, v. 21, p. 720–724, 2025. DOI: 10.1007/s11801–025–4174–x.

[99] ZHOU, L. et al. Dual-emitting from Bi^{3+}/Eu^{3+} co-activated akermanite phosphor for optical thermometric applications. **Optical Materials**, v. 116, p. 111076, 2021. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111076.

[100] STEFAŃSKA, D.; STEFANSKI, M.; DEREŃ, P. J. Unusual emission generated from $Ca_2Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O_7$:$Eu^{2+}$ and its potential for UV-LEDs and non-contact optical thermometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, p. 158770, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158770.

[101] ZHOU, L. et al. Tunable photoluminescence and temperature sensing properties of Ce^{3+}, Eu^{2+} co-doped $Ca_{2-x}Sr_xMgSi_2O_7$ phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 240, p. 118417, 2021. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118417.

[102] BRITES, C.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. Lanthanides in luminescent thermometry. In: BÜNZLI, J.-C.; PECHARSKY, V. K. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Including Actinides**. [S.l.]: Elsevier, 2016. v. 49, cap. 281, p. 339–427.

[103] JIA, M. et al. Lanthanide-based ratiometric luminescence nanothermometry. **Nano Research**, v. 16, p. 2949–2967, 2023. DOI: 10.1007/s12274–022–4882–7.

[104] QUINTANILLA, M.; LIZ-MARZÁN, L. M. Guiding rules for selecting a nanothermometer. **Nano Today**, v. 19, p. 126–145, 2018. DOI: 10.1016/j.nantod.2018.02.012.

[105] BRITES, C. D. S. et al. Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications. **Advanced Materials**, v. 35, p. 2302749, 2023. DOI: 10.1002/adma.202302749.

[106] DRAMIĆANIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 4, p. 040902, 2020. DOI: 10.1063/5.0014825.

[107] TAVARES, J. M. **Dissilicato de cálcio e magnésio dopado com manganês ou európio como luminóforos para LED de luz branca quente**. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2023.

[108] MOHAMMADI, H.; ISAMAIL, Y. M. B.; SHARIFF, K. A. Microstructure evolution, grain growth kinetcs and mechanical properties of $Ca_2MgSi_2O_7$ bioceramics sintered at various temperatures. **Processing and Applications of Ceramics**, v. 15, n. 4, p. 357–365, 2021. DOI: 10.2298/PAC2104357M.

[109] TAVANGARIAN, F.; ZOLKO, C.; DAVAMI, K. Synthesis, characterization and formation mechanisms of nanocrystalline akermanite powder. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 795–800, 2021. DOI 10.1016/j.jmrt.2021.01.021.

[110] TAVANGARIAN, F. et al. Facile synthesis and structural insight of nanostructure akermanite powder. **Ceramics International**, v. 11, p. 7871–7877, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.097.

[111] ATKINS, P. et al. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5. ed. [S.l.]: W. H. Freeman and Company, 2010.

[112] GABELICA-ROBERT, M.; TARTE, R. Vibrational spectra of åkermanite-like silicates and germanates. **Spectrochimica Acta A**, v. 35, p. 649–654, 1979. DOI: 10.1016/0584–8539(79)80122–1.

[113] LAVAREV, A. N. **Vibrational Spectra and Structure of Silicates**. New York and London: Consultants Bureau, 1972.

[114] LI, K. et al. $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2$:Bi^{3+}/Eu^{3+}: a single-component white-emitting phosphor *via* energy transfer for uv w-leds. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 38, p. 9989–9998, 2015. DOI: 10.1039/c5tc01993a.

[115] ZUEV, M. G. et al. New amorphous nanophosphors obtained by evaporation of silicates and germanates ree. **Pure and Applied Chemistry**, v. 89, n. 10, p. 1505–1520, 2017. DOI: 10.1515/pac–2016–1118.

[116] SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751–767, 1976. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

[117] CRUM, J. V. et al. Syntheses, crystal structures, and comparisons of rare-earth oxyapatites $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (re = la, nd, sm, eu, or yb) and $NaLa_9(SiO_4)_6O_2$. **Acta Crystallographica Section E**, v. 75, n. 7, p. 1020–1025, 2019. DOI: 10.1107/S2056989019008442.

[118] BLASSE, G. Influence of local charge compensation on site occupation and luminescence of apatites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 14, p. 181–184, 1975. DOI:.

[119] DORENBOS, P. Thermal quenching of lanthanide luminescence *via* charge transfer states in inorganic materials. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, p. 8129–8145, 2023. DOI: 10.1039/d2tc04439k.

[120] KURIYAN, N. S. et al. Unraveling the role of crystal structural variations in modifying the luminescence properties of cms: Eu^{3+} phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 277, p. 120894, 2025. DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120894.

[121] LAHOUD, M. et al. Intriguing light-emission features of ketoprofen-based eu(iii) adduct due to a strong electron–phonon coupling. **Journal of Luminescence**, v. 170, 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.050.

[122] MCCUMBER, D. E.; STURGE, M. D. Linewidth and temperature shift of the *r* lines in ruby. **Journal of Applied Physics**, v. 34, p. 1682–1684, 1963. DOI: 10.1063/1.1702657.

[123] HILL, P.; HüFNER, S. Lineshift and linewidth in optical spectra of europium salts. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei**, v. 240, p. 168–184, 1970. DOI: 10.1007/BF01395631.

[124] ĆIRIĆ, A.; STOJADINOVIĆ, S.; DRAMIĆANIN, M. D. Time-integrated luminescence thermometry of Eu^{3+} and Dy^{3+} doped YVO_4. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 295, p. 450–455, 2019. DOI: 10.1016/j.sna.2019.06.035.

[125] PAVANI, K. et al. Realization of sensible peak shift thermometry from multiple site occupied Eu^{3+} ions in magnetically frustrated $SrGd_2O_4$. **Journal of Materials Science**, v. 57, p. 8530–8543, 2022. DOI: 10.1007/s10853–022–07034–w.

[126] KIM, T.; KIM, Y.; KANG, S. Luminescence properties of Eu^{2+} in $M_2MgSi_2O_7$ (m=ca, sr, and ba) phosphors. **Applied Physics B**, v. 106, p. 1009–1013, 2012. DOI: 10.1007/s00340–012–4914–z.

[127] HA, J. et al. An integrated first principles and experimental investigation of the relationship between structural rigidity and quantum efficiency in phosphors for solid state lighting. **Journal of Luminescence**, v. 179, p. 297–305, 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.07.006.

[128] LU, J. et al. Investigations of photoluminescence properties of $Ca_xMg_{2-x}Si_2O_6$:yEu^{2+} (x = 0.5–1.25, y = 0.015–0.035) phosphors. **Materials**, v. 16, p. 2032, 2023. DOI: 10.3390/ma16052032.

[129] SIVAKUMAR, V. et al. Low temperature synthesis and enhancement of blue emitting $CaMgSi_2O_6$:Eu^{2+} phosphor by co-doping. **Displays**, v. 80, p. 102524, 2023. DOI: 10.1016/j.displa.2023.102524.

[130] LIN, Y. et al. Luminescent properties of a new long afterglow Eu^{2+} and Dy^{3+} activated $Ca_3MgSi_2O_8$ phosphor. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 683–685, 2001. DOI: 10.1016/S0955–2219(00)00252–1.

[131] SATO, Y. et al. Synthesis and photoluminescence properties of $Ca_3MgSi_2O_8$ with high Eu^{2+} concentration. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 130, p. 49–54, 2022. DOI: 10.2109/jcersj2.21154.

[132] STEFAŃSKA, D.; DEREŃ, P. Luminescence investigation and thermal stability of blue-greenish emission generated from ca3mgsi2o8: Eu2+ phosphor. **Optical Materials**, v. 80, p. 62–64, 2018. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.04.031.

[133] TSENG, H.-W. et al. Effects of composition variations on the crystalline phases and photoluminescence properties of $Ca_{2+x}MgSi_2Eu_{0.025}O_{7+x}$ phosphors. **ACS Omega**, v. 7, n. 5, p. 3917–3924, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.1c04480.

[134] GONG, Y. et al. Luminescent properties of long lasting phosphor $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 9, p. 1916–1919, 2009. DOI: 10.1016/j.materresbull.2009.05.003.

[135] XU, C. et al. Enhanced luminescence of $Ca_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+} fibers by sol–gel assisted electrospinning. **Optical Materials**, v. 35, n. 5, p. 893–897, 2013. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.10.048.

[136] FREISER, M. J.; METHFESSEL, S.; HOLTZBERG, F. Multiplet structure in the absorption spectrum of eu^{2+}. **Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 900–902, 1968. DOI: 10.1063/1.1656330.

[137] BLASSE, G. et al. Fluorescence of Eu^{2+}-activated Silicates. **Philips Research Reports**, v. 23, p. 189–200, 1968.

[138] UEDA, J. et al. Thermal ionization and thermally activated crossover quenching processes for 4d-4f luminescence in $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$:Pr^{3+}. **Physical Review B**, v. 95, p. 014303, 2017. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.014303.

[139] LIN, Y.; BETTINELLI, M.; KARLSSON, M. Unraveling the mechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce^{3+}-doped garnet phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 31, p. 3851–3862, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b05300.

[140] YAN, S. On the origin of temperature dependence of the emission maxima of Eu^{2+} and Ce^{3+} - activated phosphors. **Optical Materials**, v. 79, p. 172–185, 2018. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.03.026.

[141] DU, J.; CLERCQ, O. Q. D.; POELMAN, D. Temperature dependent persistent luminescence: Evaluating the optimum working temperature. **Scientific Reports**, v. 9, p. 10517, 2019. DOI: 10.1038/s41598–019–46889–z.

APÊNDICE A – RESUMO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

O trabalho de conclusão de curso intitulado "Dissilicato de cálcio e magnésio dopado com manganês ou európio como luminóforos para LED de luz branca quente"concluiu que, com o forno disponível para as sínteses, a temperatura de síntese ideal era de 1350°C e que as demais fases espúrias obtidas durante a síntese eram resultantes da reação incompleta dos precursores na forma de óxidos e carbonatos para a formação de $Ca_2MgSi_2O_7$. A variação de rampas de aquecimento, redução ou aumento do tempo de síntese e mudança de precursores tiveram efeitos menores na formação de fase do que a variação da temperatura. Essas conclusões foram baseadas nas técnicas de difração se raios X e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, sendo apresentados na Figura A.1 os difratogramas das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas por 8 horas.

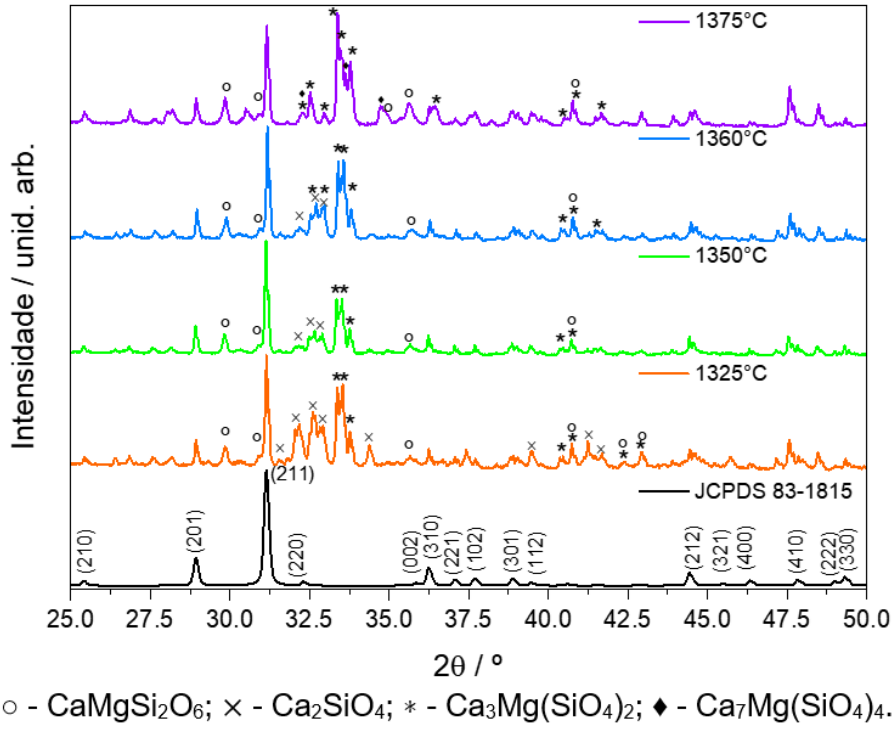


Figura A.1 – Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados nas temperaturas de 1375, 1360, 1350 e 1325 ºC em comparação ao padrão JCPDS 83-1815.
Fonte: Elaborado pela autora (2023). [107]

Como observado também com a mudança de forno e temperatura para 1325 °C nessa dissertação de mestrado (Figuras 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14), uma segunda etapa de cominuição e aquecimento por mais 8 horas foi necessária.

Foi concluído na época que essa segunda etapa favorecia a formação da fase de interesse por conta da baixa mobilidade iônica no sólido que não permitia o consumo das fases intermediárias de diopsídio ($CaMgSi_2O_6$), a larnite (Ca_2SiO_4) e a merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) formados faixa de 800 a 1000 ºC. As fases $CaMgSi_2O_6$ e Ca_2SiO_4 são consumidas para a síntese de $Ca_3Mg(SiO_4$,

que posteriormente reage com outra unidade de $CaMgSi_2O_6$ para a formação duas unidades de $Ca_2MgSi_2O_7$. [108–110]

Foram realizadas as dopagens com Eu^{3+} e Mn^{2+} seguindo as fórmulas $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$ e $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, respectivamente.

Os espectros de excitação e de emissão das três concentrações de Eu^{3+} estão apresentados na Figura 18. Ainda foram obtidas as curvas de decaimento de estado excitado para amostras dessas composições ajustados, que foram ajustadas com um decaimento biexponencial, Figura A.2.

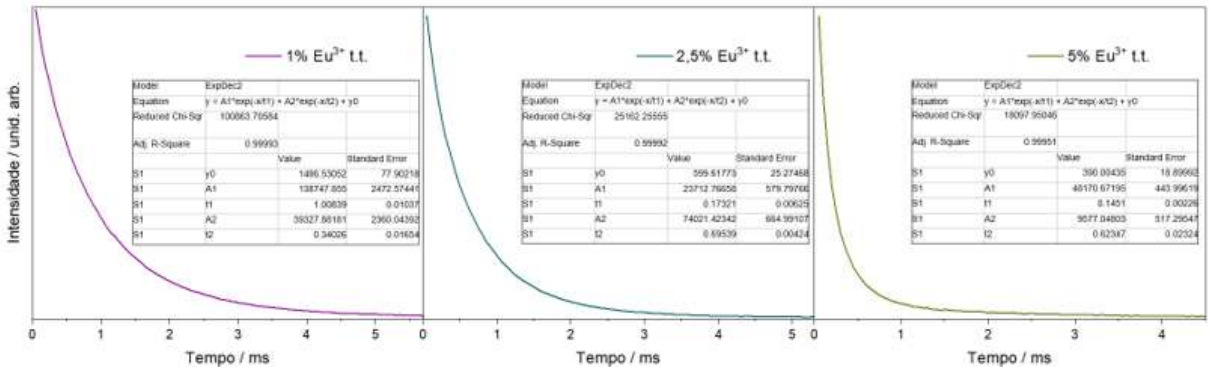


Figura A.2 – Curvas de decaimento de estado excitado para as amostras $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})_2MgSi_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05 excitadas em 393,5 nm com emissão fixada em 615 nm.
Fonte: Elaborado pela autora (2023). [107]

Observa-se que os tempos de vida calculados foram de 0,34 e 1,01 ms para x = 0,01, 0,17 e 0,69 ms para x = 0,025 e 0,14 e 0,62 ms para x = 0,05. A diminuição do tempo de vida com o aumento da concentração é um reflexo do aumento da probabilidade de ocorrer relaxação cruzada como consequência da diminuição das distâncias entre os centros ativadores.

Para os materiais dopados com Mn^{2+} foi observado que à medida que a concentração de dopante aumentava, a intensidade da emissão em 590 nm diminuia enquanto a de 690 nm aumentava, como apresentado na Figura A.3.

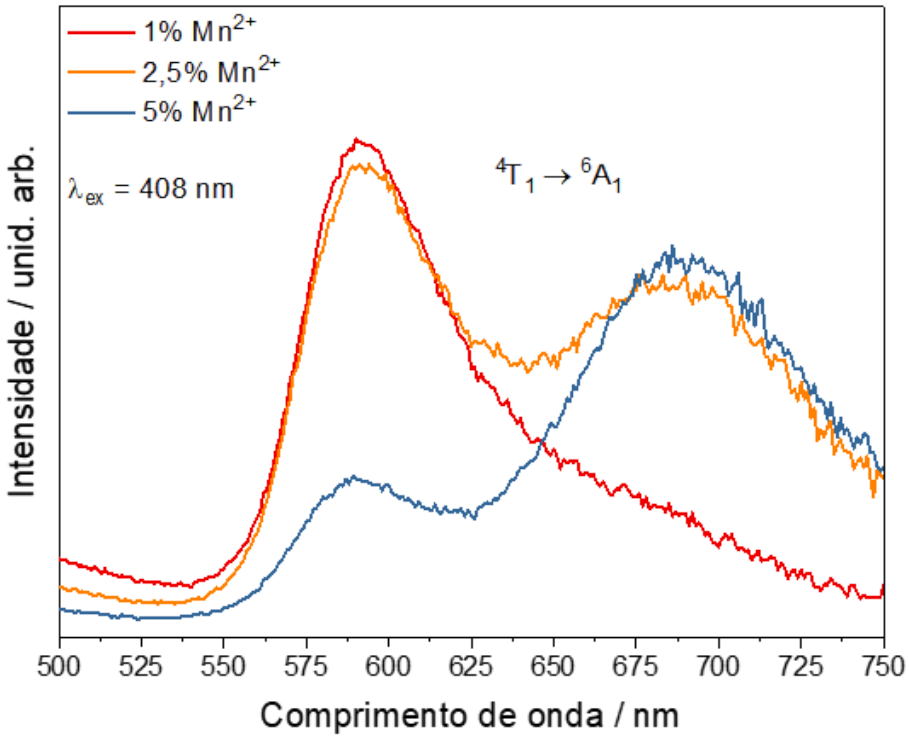


Figura A.3 – Espectros de emissão de $Ca_2(Mg_{1-x}Mn_x)Si_2O_7$, com x = 0,01, 0,025 e 0,05 excitadas em 408 nm.
Fonte: Elaborado pela autora (2023). [107]

Os espectros do material $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ após o segundo tratamento térmico apresenta as mesmas bandas nas regiões de 590 e 690 nm, com intensidades relativas similares. Esse é um indício de que o Mn^{2+} se encontra em dois sítios não equivalentes da própria fase de interesse e não em sítios de fases espúrias.

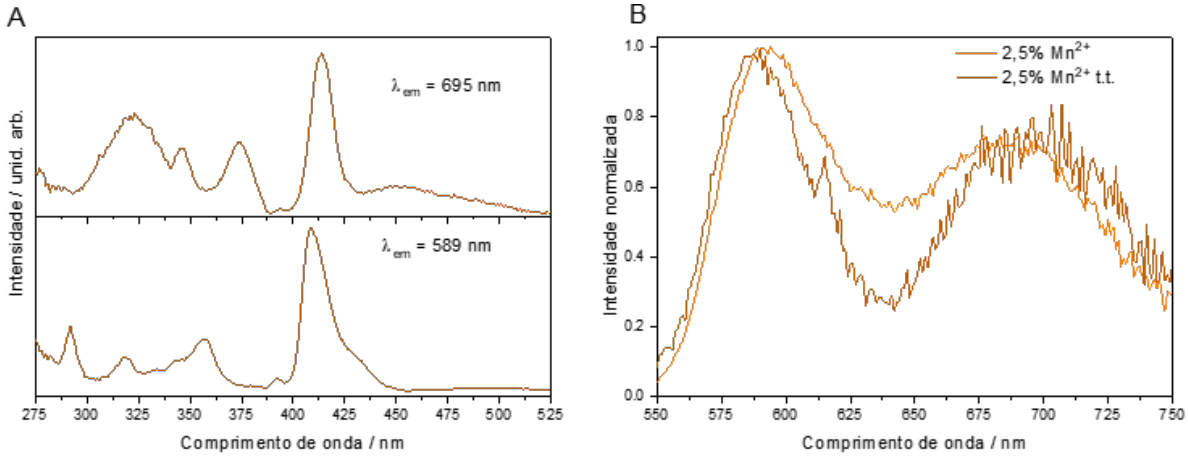


Figura A.4 – Espectros de excitação, monitorando as emissões em 695 e 589 nm, e de emissão, excitados em 408 nm, de $Ca_2(Mg_{0,975}Mn_{0,025})Si_2O_7$ antes e depois do segundo tratamento térmico.
Fonte: Elaborado pela autora (2023). [107]