

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Juliana de Macedo Tavares

Dissilicato de cálcio e magnésio dopado com manganês ou európio como
luminóforos para LED de luz branca quente

Araraquara
2023

Juliana de Macedo Tavares

Dissilicato de cálcio e magnésio dopado com manganês ou európio como
luminóforos para LED de luz branca quente

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” como parte dos requisitos para
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

2023

T231d Tavares, Juliana de Macedo
Dissilicato de cálcio e magnésio dopado com manganês ou
európio como luminóforos para LED de luz branca quente /
Juliana de Macedo Tavares. -- Araraquara, 2023
41 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química,
Araraquara
Orientadora: Marian Rosaly Davolos

1. Luminescência. 2. Európio. 3. Manganês. 4. Silicatos. 5.
Diodos emissores de luz. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Juliana de Macedo Tavares

Dissilicato de cálcio e magnésio dopado com manganês ou európio como
luminóforos para LED de luz branca quente

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Araraquara, 27 de novembro de 2023

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
 **MARIAN ROSALY DAVOLOS**
Data: 05/12/2023 11:21:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – Unesp, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **MARCO AURELIO CEBIM**
Data: 05/12/2023 11:52:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Instituto de Química – Unesp, Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **EVERTON CARVALHO DOS SANTOS**
Data: 07/12/2023 13:55:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Éverton Carvalho dos Santos
Instituto de Química – Unesp, Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo o apoio e incentivo. Em especial, a meus pais, Sandra e Valter, sempre dispostos a viajar centenas de quilômetros a qualquer instante se fosse preciso e ao meu irmão Lucas, de quem tenho enorme orgulho.

À Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos, minha orientadora, por guiar-me durante esse período de iniciação científica. Auxiliando não só na parte acadêmica da pesquisa, mas também com encorajamento nos momentos de insegurança e desmotivação.

A todas as amigas que fiz durante a graduação. Especialmente, Rafaela Vitória Nardin Silva - minha dupla desde a Química Fundamental, Amanda de Camargo Freitas, Beatriz Sanches Gonçalves, Marina Ceccon Dias, Amanda Fernandes Florencio, Letícia Maciel de Souza e Guilherme Henriques dos Santos. Por tornarem essa jornada muito mais divertida e pelo amparo nos momentos em que precisei.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes, por toda a ajuda no laboratório e pelas discussões que permitiram a conclusão desse trabalho.

À FAPESP pelo Bolsa de Iniciação Científica: Processo nº 2023/04576-6, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

E a todos os demais amigos, colegas, professores, técnicos e funcionários, cuja contribuição, direta ou indireta, foi essencial para a elaboração dessa monografia.

RESUMO

Os WLEDs (*White Light Emitting-Diodes* – diodos emissores de luz branca) têm ganhado cada vez mais protagonismo na iluminação de ambientes, por conta de suas diversas vantagens sobre os seus antecessores, a luz incandescente, fluorescente e fosforescente. No entanto, atualmente os WLEDs mais comercializados são fabricados com chips de InGaN recobertos pelo luminóforo YAG:Ce³⁺, que apresenta luz branca fria. Para períodos noturnos, esse tipo de iluminação mostra-se prejudicial para a regulação do ciclo circadiano, uma vez que a região espectral do azul inibe a secreção do hormônio melatonina. Esse trabalho teve como principal foco o estudo da matriz Ca₂MgSi₂O₇ dopada com Mn²⁺ e Eu³⁺, ambos emissores na região do vermelho, o que carece na luz branca fria e com uma matriz hospedeira constituída de elementos bastante abundantes, que formam um composto de alta resistência química e física. Para a síntese utilizou-se a reação no estado sólido, que embora exija temperaturas elevadas, não requer solventes, gera poucos resíduos e menores defeitos de retículo. Os desafios encontrados foram a formação de fases espúrias para todas as amostras, que puderam ser diminuídas com o posterior tratamento térmico das amostras, a presença de emissões não identificadas para os dois íons ativadores, podendo ser pertencentes às fases espúrias, a sítios do Ca₂MgSi₂O₇ – que apresenta uma estrutura incomensurável com três sítios de Ca²⁺ não equivalentes – ou até mesmo diferentes números de oxidação. Como emissores no vermelho para a aplicação em iluminação no estado sólido, ambos os materiais apresentam potencial, sendo o Mn²⁺ capaz de ter a cor da sua emissão ajustável para o laranja ou para o vermelho profundo com a concentração do íon ativador e o Eu³⁺ com uma boa intensidade de emissão.

Palavras-chave: luminescência; európio; manganês; silicatos; diodos emissores de luz.

ABSTRACT

White Light Emitting-Diodes (WLEDs) have increasingly gained prominence in ambient lighting due to their advantages over their predecessors, incandescent, fluorescent and phosphorescent light. However, currently the most commercialized WLEDs are manufactured with InGaN chips covered by the YAG:Ce³⁺ luminophore, which emits cold white light. At night, this type of lighting affects the regulation of the circadian rhythm since the blue spectral region inhibits the secretion of the hormone melatonin. This work's main focus was the study of Ca₂MgSi₂O₇ doped with Mn²⁺ and Eu³⁺, both emitters in the red region, which is lacking in cold white light and with a host matrix made up of abundant elements, that form a compound of high chemical and physical resistance. The synthesis method was a solid state reaction, which, although it needs high temperatures, does not require solvents, generates little waste and fewer defects in the structure. The challenges encountered were the formation of spurious phases for all samples, which were reduced by annealing the samples, the presence of unidentified emissions for the two activating ions, that could belong to spurious phases, and Ca₂MgSi₂O₇ sites – which present an incommensurable structure with three non-equivalent Ca²⁺ sites – or even different oxidation numbers. Both materials have potential as red emitters for application in solid state lighting, being the Mn²⁺ capable of having the color of its emission tunable to orange or deep red with the concentration of the activating ion and Eu³⁺ with a good emission intensity.

Keywords: luminescence; europium; manganese; silicates; light emitting diodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	A) Diagrama qualitativo de bandas de uma junção p-n de um LED quando diretamente polarizado. B) Recombinação do elétron e o buraco.....	10
Figura 2 –	Tipos de WLED, da esquerda para a direita: <i>Color-mixed</i> LED, InGaN recoberto com $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, LED misto e <i>Phosphor-converted</i> LED.....	11
Figura 3 –	Diagrama de coordenadas configuracionais da fotoluminescência de um íon ativador.....	13
Figura 4 –	Estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e os sítios de Ca^{2+} e Mg^{2+}	17
Figura 5 –	Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados nas temperaturas de 1375°C, 1360°C, 1350°C e 1325°C em comparação ao padrão da literatura.....	22
Figura 6 –	Comparação dos difratogramas de raios X da matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sintetizada a 1350°C antes e após o tratamento térmico.....	23
Figura 7 –	Espectros vibracionais na região do infravermelho da matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ antes e depois do tratamento térmico.....	24
Figura 8 –	Espectros de excitação e de emissão de $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ tratado termicamente.....	25
Figura 9 –	A) Difratogramas de raios X das amostras dopadas com Mn^{2+} 5, 2,5 e 1%(at.) e o padrão da matriz hospedeira e B) das amostras tratadas termicamente.....	26
Figura 10 –	A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das matrizes dopadas com Mn^{2+} 5, 2,5 e 1%(at.) e $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e B) para as matrizes tratados termicamente.....	27
Figura 11 –	Espectros de excitação dos materiais dopados com Mn^{2+} a 1, 2,5 e 5%(at.).....	27
Figura 12 –	Espectros de emissão dos materiais dopados com Mn^{2+} a 1, 2,5 e 5%(at.).....	28
Figura 13 –	A) Espectros de excitação e B) de emissão da matriz dopada com 2,5% de Mn^{2+} antes e após tratamento térmico.....	29
Figura 14 –	Diagrama de Tanabe-Sugano para o sistema d^5	30
Figura 15 –	A) Difratogramas de raios X das amostras dopadas com Eu^{3+} 5, 2,5 e 1%(at.) e o padrão da matriz hospedeira e B) das amostras tratadas termicamente.....	31
Figura 16 –	A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das matrizes dopadas com Eu^{3+} 5, 2,5 e 1%(at.) e $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e B) das matrizes tratados termicamente.....	32
Figura 17 –	A) Espectros de excitação e B) espectros de emissão dos materiais dopados com Eu^{3+} 1, 2,5, 5%(at.).....	32
Figura 18 –	Espectros de excitação do material dopado com 5%(at.) de Eu^{3+} com emissão monitorada em 616,5, 623 e 628,5 nm.....	34
Figura 19 –	A) Espectros de excitação e B) espectros de emissão dos materiais dopados com Eu^{3+} 1, 2,5, 5%(at.) tratados termicamente.....	34
Figura 20 –	Curvas de decaimento para as amostras dopadas com Eu^{3+} 1, 2,5 e 5%.....	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS	21
4	RESULTADOS.....	22
4.1	DISSILICATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO	22
4.2	MATERIAL DOPADO COM MANGANÊS DIVALENTE	25
4.3	MATERIAL DOPADO COM EURÓPIO TRIVALENTE	31
5	CONCLUSÃO	36
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	37
	REFERÊNCIAS.....	38

1 INTRODUÇÃO

Os LEDs (*Light-Emitting Diodes*) e a iluminação no estado sólido (*Solid-State Lighting*), que é baseada nos LEDs inorgânicos, orgânicos e poliméricos, têm ganhado cada vez mais protagonismo nos mais diversos campos, desde a iluminação de ruas e casas a fundo de telas de dispositivos. Sua propagação se deve ao baixo consumo energético e preço, alto brilho e eficiência luminosa, além de uma longa vida útil e tamanho compacto¹.

A utilização de dispositivos elétricos de iluminação se inicia em 1879 com a invenção das lâmpadas incandescentes, feito atribuído a Thomas Edison, e desde então grandes evoluções aconteceram. Dentre elas, a descoberta dos LEDs com a observação da eletroluminescência de SiC por H. J. Round, em 1907; a patente da lâmpada fluorescente de Edmund Germer, em 1926; o desenvolvimento do diodo emissor de luz branca (*White Light-Emitting Diodes* - WLED) por Y. Shimizu e colaboradores nos laboratórios Nichia, em 1996, combinando um chip de LED InGaN, que emite na região do azul, e um luminóforo ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) emissor de luz amarela; a fabricação de um LED emissor de luz azul com alta eficiência, que garantiu o prêmio Nobel de física, em 2014, a Hiroshi Amano, Shuji Nakamura, e Isamu Akasaki²⁻⁴.

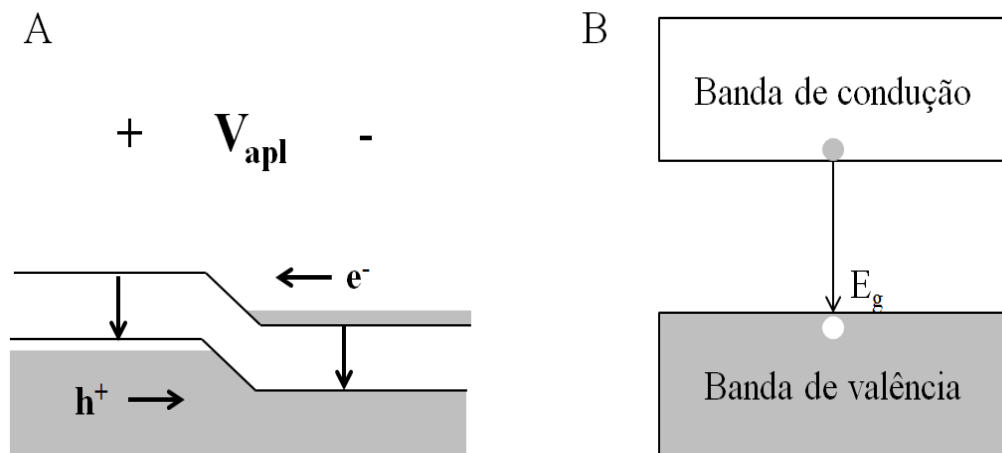
Os chips de LED monocromáticos são dispositivos semicondutores e seu princípio de funcionamento é baseado no fato de que ele é constituído de uma junção p-n, o que além de permitir a passagem de corrente somente em uma direção, permite a aplicação dos materiais com essa configuração como emissores de luz^{5,6}.

Em uma junção p-n, os elétrons da banda de condução do lado do tipo n, espontaneamente, fluem para a banda de valência do lado tipo p até que se atinja o equilíbrio. Essa movimentação confere ao lado n próximo a junção uma carga líquida positiva e o lado do tipo p, negativa, de forma que a energia do lado tipo n diminui e o excesso de elétrons do lado p faz com que a energia desse aumente originando a região de depleção⁵.

Para o diodo diretamente polarizado, ou seja, quando se aplica um potencial nesse material, sendo o potencial positivo no lado p e o negativo no lado n, tem-se a passagem de corrente. Os elétrons da banda de condução vão em direção ao lado do tipo p e podem retornar a banda de valência recombinação-se a buracos

positivos dessa, assim como os buracos se movem em direção ao lado tipo n e recombinaem com elétrons e dessa recombinação luz é emitida com energia igual à energia de gap do material⁵, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – A) Diagrama qualitativo de bandas de uma junção p-n de um LED quando diretamente polarizado. B) Recombinação do elétron e o buraco.



Fonte: Adaptado de Ellis *et al.* (1993)

A luminescência é emissão espontânea de luz por um corpo que diferente da incandescência pode ser classificada dependendo da fonte de excitação que promove a emissão da luz. Os LEDs são um exemplo de eletroluminescência, na qual a fonte de excitação é o campo elétrico aplicado no material. Algumas das outras classificações são: a catodoluminescência, na qual a fonte é um feixe de elétrons; a cintilação, cuja fonte de excitação são raios ionizantes; a quimioluminescência, quando reações químicas promovem a emissão; a mecanoluminescência, na qual a fonte é o estímulo mecânico; e a fotoluminescência, cuja fonte de excitação é a radiação eletromagnética do ultravioleta ao infravermelho¹.

Para a iluminação, os dispositivos devem emitir nos comprimentos de onda e intensidades adequadas a depender da percepção humana. Estão localizados na retina, as células fotorreceptoras, que são células fotossensíveis classificadas em bastonetes, cones e melanopsina^{2,7}. Sendo as duas primeiras diretamente relacionadas a percepção visual e a terceira muito importante para a regulação do ciclo circadiano⁷.

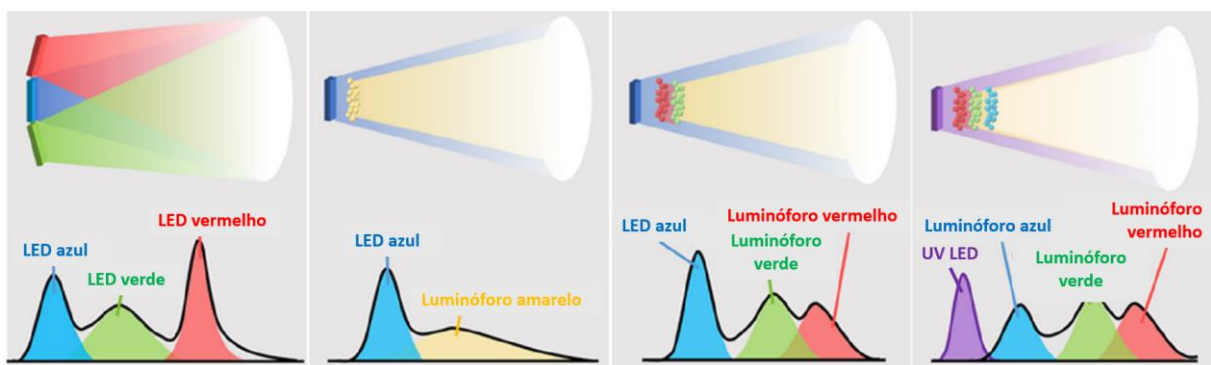
Os bastonetes são células mais abundantes na retina e absorvem a maior parte do espectro visível, não sendo, portanto, capazes de diferenciar cores, mas

são mais sensíveis em ambientes com baixa iluminação do que os cones. Os cones são três diferentes fotorreceptores que apresentam, cada um, maior sensibilidade em um diferente comprimento de onda: 420 nm (azul), 534 nm (verde) e 564 nm (vermelho), sendo capazes de diferenciar as cores e os principais atuantes em ambientes iluminados^{2,7}.

Já a melanopsina é um fotopigmento que tem sua ativação na região 460-480 nm e a função de suprimir a secreção de melatonina, hormônio responsável pela regulação do sono e do ciclo circadiano (ciclo de processos metabólicos, secreção de hormônios, além do sono, que se repete a cada 24 horas). Naturalmente, os seres humanos são expostos a luz branca fria do Sol durante o período diurno, no entanto, no período noturno, a iluminação deve ser uma luz branca quente, que emite menos na faixa do azul^{1,7-9}.

Portanto, a percepção de luz branca para os seres humanos é obtida através da combinação das cores primárias, luzes vermelha, verde e azul. De forma que, para a confecção de LEDs de luz branca (WLEDs – *White light-emitting diodes*), há ao menos dois tipos de configurações diferentes: aqueles constituídos de três LEDs monocromáticos e aqueles constituídos de somente um LED monocromático recoberto por luminóforos¹⁻³, como apresenta a Figura 2.

Figura 2 – Tipos de WLED, da esquerda para a direita: *Color-mixed* LED, InGaN recoberto com $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, LED misto e *Phosphor-converted* LED.



Fonte: Adaptado de Fang *et al.* (2022)

Para o primeiro tipo, constitui-se da combinação de três LEDs monocromáticos (color-mixed LED, CM-LED) que emitem no vermelho, verde e azul. Como vantagem tem-se a possibilidade de regular a coloração da luz a depender da necessidade. No entanto, existe uma deficiência em LEDs emissores de luz verde com alto rendimento quântico (*green-gap*), o que pode diminuir a eficácia luminosa

do dispositivo. A estabilidade e vida útil de cada LED é diferente, além de exigir três circuitos distintos, já que apresentam voltagens diferentes^{2,3}.

Os WLEDs constituídos de somente um chip LED revestido por um luminóforo é denominado de *Phospor-converted LED* (PC-LED). Nesse caso, ainda é possível subdividir em outros dois tipos: um no qual se utiliza um LED emissor na região do ultravioleta recoberto por uma mistura de luminóforos que emitam nas regiões do azul, verde e vermelho e o outro, os LEDs mistos ou híbridos, nos quais a luz branca é resultado da mistura das luzes emitidas pelo chip LED e pelo luminóforo, como o LED de InGaN e YAG:Ce³⁺, já citado^{1,2}.

Esses têm como vantagens a alto índice de renderização cor (*Color Rendering Index* - CRI), quando apresenta emissão adequada nas três cores primárias, o que não é o caso do LED de InGaN e YAG:Ce³⁺ (segunda representação da Figura 2), uma vez que há pouca emissão na região do vermelho, além de caracterizá-lo como uma luz branca fria, havendo grande emissão na região do azul, o que pode desregular o sono no período noturno por conta do fotopigmento melanopsina^{2,8,9}.

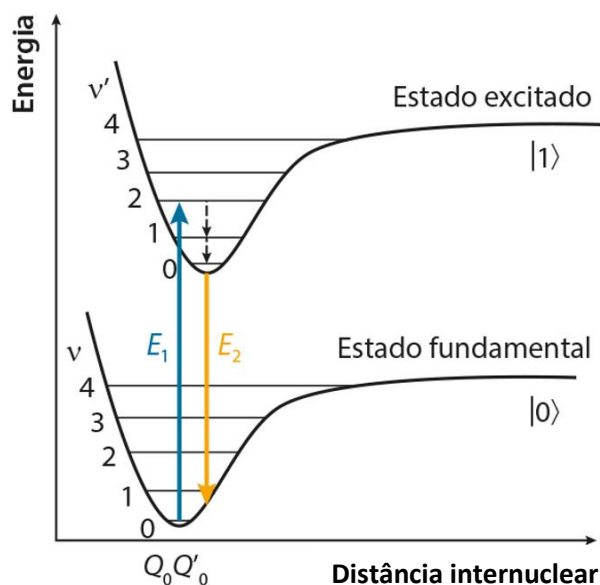
Dispositivos do tipo PC-LED apresentam a eletroluminescência do semicondutor, que promove a fotoluminescência do material que o recobre. Como resultado da emissão do semicondutor e absorção e emissão do luminóforo tem-se a emissão de luz. O material luminescente que recobre o chip é composto de uma matriz dopada com íons ativadores, no geral, íons de metais de transição e/ou terras raras⁴.

Os íons ativadores são as entidades luminescentes na matriz e a partir da energia proveniente da radiação emitida pelo chip de LED são excitados a um nível energético de maior energia (estado excitado). Esses íons excitados podem dissipar parte dessa energia em processos não radiativos por meio de vibrações, rotações e translações ou mesmo transferência de energia a outro componente da matriz. Ao atingir o nível energético vibracional mais baixo do estado excitado pode retornar para o estado fundamental com a emissão de luz, no geral, com energia menor que a absorvida por conta dos processos não radiativos, sendo essa diferença entre a energia absorvida e a emitida conhecida por deslocamento de Stokes, quando os níveis são provenientes da mesma configuração^{1,4,10,11}.

Na Figura 3 estão as curvas de energia potencial do ativador em função da distância internuclear entre esse e os átomos mais próximos na matriz. Têm-se as

curvas do estado fundamental (curva inferior) e de um estado excitado (curva superior). Cada estado contém diferentes níveis vibracionais, que são quantizados, representados pelas linhas horizontais. Observa-se que a transição eletrônica é uma transição vertical, a absorção (E_1) e a emissão (E_2) ocorrem, cada uma, a mesma distância internuclear – ocorrendo sem variação da distância internuclear, explicada pelo princípio de Franck-Condon^{2,11}.

Figura 3 – Diagrama de coordenadas configuracionais da fotoluminescência de um íon ativador.



Fonte: Sigoli, Bispo-Jr. e Souza Filho (2022).

A visão clássica do princípio de Franck-Condon é que, por conta da elevada massa do núcleo em relação ao elétron que é excitado, esse é capaz de realizar a transição eletrônica muito mais rapidamente do que o núcleo é capaz de responder na forma de vibrações a essa mudança. Para a química quântica, a transição mais provável é aquela em que as funções de onda inicial e final mais se assemelham apresentando a maior integral de superposição, que ocorre em uma transição vertical¹¹.

Mesmo assim, nem todas as transições são permitidas, havendo duas importantes regras de seleção. A regra de *spin*, que consiste na impossibilidade de transição eletrônica entre níveis com diferentes estados de spin e a regra de Laporte, na qual afirma que as transições entre níveis de mesma paridade (como transições entre orbitais d ou entre orbitais f) são proibidas^{1,12}.

Essas regras podem ser relaxadas. No geral, isso ocorre por meio de misturas de funções de onda de diferentes orbitais, que podem ser geradas pela ausência de centro de inversão no sítio em que o íon ativador está inserido, pelo acoplamento entre os momentos magnéticos de spin e orbital dos elétrons (acoplamento *spin-orbital*), entre outros. Essas transições são, normalmente, menos intensas do que as permitidas e apresentam tempo de vida maior do que as transições permitidas^{1,12}.

Um parâmetro muito importante para entender a emissão do íon ativador é seu tempo de vida (τ). Esse é uma constante cinética, que determina o tempo que a população de um estado excitado decaia para $1/e$ da população inicial, sendo que para transições permitidas τ será menor que para transições proibidas^{1,12,13}. Considerando N_0 a população inicial de um estado excitado, a taxa com que essa população decai é dada conforme a Equação 1:

$$\frac{dN}{dt} = -A_{total}N \quad (1)$$

A_{total} é a probabilidade de transição, que consiste na soma das probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo^{1,12}. Integrando a Equação 1, a população de um estado excitado em dado instante t pode ser expressa pela Equação 2 a seguir:

$$N(t) = N_0 e^{-A_{total}t} \quad (2)$$

Uma vez que o tempo de vida (τ) de um estado emissor é definido como o inverso da probabilidade de emissão total^{1,13}, a Equação 2 pode ser reescrita na forma da Equação 3:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (3)$$

Como a intensidade de uma emissão é proporcional a população do estado emissor, a intensidade pode ser vista como proporcional ao tempo de vida¹ e é expressa conforme a Equação 4.

$$I = A_{rad}N_0 e^{-t/\tau} \quad (4)$$

A_{rad} é a probabilidade de decaimento radiativo e observa-se que é possível determinar o tempo de vida de dada emissão com base na intensidade dessa e que o decaimento deve ser exponencial, se houver somente um centro emissor. O mais comum, é medi-lo por meio do método pulsado, na qual o material é excitado por uma fonte de radiação pulsada com tempo do pulso inferior ao tempo de vida e a intensidade é aferida em diferentes momentos após excitação^{1,13}.

A curva de decaimento de intensidade da emissão em função do tempo pode ser linearizada com o logaritmo natural da intensidade em função do tempo, de forma que o coeficiente angular da reta será o inverso de τ ^{1,13}. Como o tempo de vida é característico de um íon ativador em determinado sítio, a presença de mais de um centro emissor ou ainda do íon ocupar mais de um sítio gera uma curva de decaimento não-exponencial e tem-se uma distribuição dos diferentes tempos de vida para cada emissor¹³.

Um arranjo bastante comum em materiais luminescentes é a utilização de um íon sensibilizador, especialmente nos casos de íons de metais de transição com excitação na região do azul e ultravioleta⁴. A função do íon sensibilizador é a de absorver a energia de excitação e transferi-la para o ativador para que então o segundo possa emitir mais eficientemente¹².

O foco desse trabalho está no tipo PC-LED. Para os LEDs, não só a intensidade da emissão é importante, mas essa relacionada a sensibilidade da visão fotópica (sensibilidade dos cones azuis, verdes e vermelhos) também. Alguns parâmetros que quantificam as qualidades desses dispositivos são: a eficácia luminosa (LE), que representa a eficiência em converter a potência elétrica em fótons detectados pelo olho humano; a temperatura de cor correlata (CCT), que correlaciona a tonalidade da emissão da fonte de luz à emissão de um corpo negro em equilíbrio térmico em dada temperatura, sendo que quanto maior a temperatura, mais “frio” (azulado) é o tom; e o índice de renderização de cor (CRI), que indica a capacidade da fonte de luz em reproduzir as cores com fidelidade em comparação a uma fonte de luz de referência^{1,2}.

São encontradas na literatura diversas matrizes hospedeiras já conhecidas de fosfatos, silicatos, entre outros. Algumas matrizes dopadas utilizadas ou projetadas para a fabricação desse tipo de dispositivo com luz branca são apresentados na Tabela 1 com as respectivas referências, a seguir.

Tabela 1 - Materiais utilizados em PC-LEDs de luz branca. LE = eficácia luminosa, CCT = temperatura de cor correlata e CRI = índice de renderização de cor.

Luminóforo	Chip LED / nm	LE / lm·W ⁻¹	CCT / K	CRI	[ref]
Sr ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺	375	-	5.892	84	14
Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	400	-	5.200– 6.000	80	15
CaMgSi ₂ O ₆ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	365	-	4.845– 9.180	71-88	16
Ba ₂ Ca(BO ₃) ₂ :Ce ³⁺ ,Mn ²⁺	395	-	5.088	88	17
α-Ca ₂ P ₂ O ₇ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	330	9	10.465	78	18
Ca ₉ Y(PO ₄) ₇ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	365	-	7.200	76	19
Sr ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺	400	3,8	-	68	20
Zeólitas em cluster de prata	400	-	5.986	92	21
Híbrido de boemita	390	6,3	6.111	86	22
(Ba _{0.9} Sr _{0.1}) ₉ Lu ₂ Si ₆ O ₂₄ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	370	-	4.631	83	23
Ca ₈ ZnLu(PO ₄) ₇ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	360	-	4.842	88	24
Ca ₉ LiY _{0.667} (PO ₄) ₇ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	395	-	3.614	90	25
CdS	400	0,233	6.238	80	26
Ca ₉ .75Mg _{0.75} (PO ₄) ₇ :Eu ²⁺	365	23	3.788	85	27
Ca ₁₁ (SiO ₄) ₄ (BO ₃) ₂ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ ,Mn ²⁺	365	-	-	92	28
Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃ :Eu ²⁺ /Tb ³⁺ /Mn ²⁺	365	-	4.740	81	29

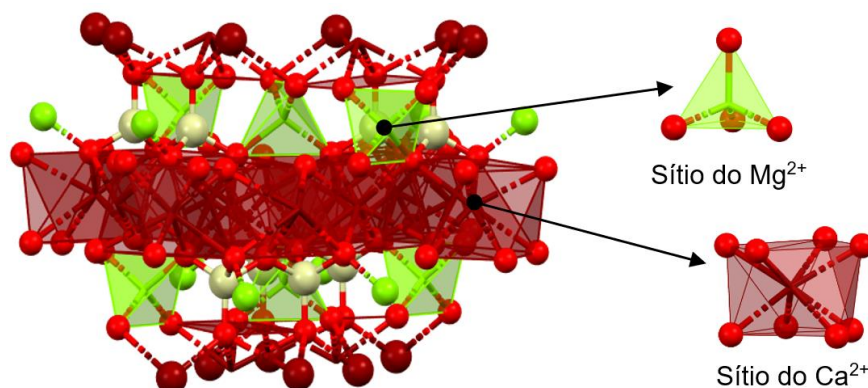
Fonte: Bispo-Jr. *et al.* (2021)

Foi sintetizada a matriz Ca₂MgSi₂O₇, sendo essa já reportada na literatura e pertencente ao grupo dos silicatos³⁰ – grupo esse já presente desde a primeira geração dos luminóforos, que tinham ênfase na iluminação com alto brilho³.

A matriz hospedeira (Ca₂MgSi₂O₇) tem estrutura tipo akermanita pertencente ao sistema cristalino tetragonal e grupo espacial P4₂1m, com parâmetros de rede de a = 7,8338(6)Å e c = 5,0082(5)Å³⁰. Em sua estrutura, grupos de Si₂O₇⁶⁻ são conectados por íons Mg²⁺ formando uma camada de MgSi₂O₇⁴⁻ e entre essas tem-se os cátions de Ca²⁺ octacoordenados, conforme mostra a Figura 4^{31,32}. Essa estrutura também apresenta sítios de Ca²⁺ com números de coordenação seis e sete, por ser uma estrutura incomensurável³²⁻³⁴. Uma estrutura incomensurável é aquela que apresenta distorções em sua estrutura e sua modulação apresenta índices irracionais em relação aos parâmetros da rede base^{35,36}. Tem-se que os tetraedros

de Si^{4+} e Mg^{2+} são distorcidos quanto mais se eleva a temperatura ou pressão, gerando esses outros sítos inequivalentes de Ca^{2+} ³²⁻³⁴.

Figura 4 – Estrutura cristalina do $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e os sítios de Ca^{2+} e Mg^{2+} .



Fonte: Adaptada de Merlini *et al.* (2011)

Como íons ativadores, foram estudados, principalmente, os íons Eu^{3+} e Mn^{2+} , e Eu^{2+} em algumas tentativas. Esses íons substituem sítios da matriz hospedeira e para isso, devem ser compatíveis em relação ao seu tamanho aos íons presentes na estrutura.

Segundo Shannon³⁷, os raios iônicos para o íon Eu^{3+} com números de coordenação iguais a 6, 7 e 8, respectivamente, são 0,947 Å, 1,01 Å e 1,066 Å. Para o íon Mn^{2+} com números de coordenação iguais a 4, 6, 7 e 8, 0,66 Å, 0,83 Å, 0,9 Å e 0,96 Å. A diferença entre os íons deve ser pequena para que a substituição ocorra, dessa forma, para comparação foi elaborada a Tabela 2 que apresenta os raios iônicos dos íons da matriz e a diferença entre esse e o raio iônico do íon ativador em porcentagem. Nela observa-se que o Eu^{3+} somente substitui os sítios de Ca^{2+} , mas o Mn^{2+} tem tamanho para os sítios de Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Tabela 2 – Raios iônicos das espécies presentes na matriz hospedeira e sua diferença entre os raios iônicos dos dopantes.

N.C.	Raio iônico / Å		Diferença / %
	Matriz	Dopante	
4	Si ⁴⁺ 0,26	Mn ²⁺ 0,66	153
4	Mg ²⁺ 0,57	Mn ²⁺ 0,66	15,8
6	Ca ²⁺ 1,00	Mn ²⁺ 0,83	17,0
6	Ca ²⁺ 1,00	Eu ³⁺ 0,947	5,30
7	Ca ²⁺ 1,06	Mn ²⁺ 0,90	15,1
7	Ca ²⁺ 1,06	Eu ²⁺ 1,01	4,72
8	Ca ²⁺ 1,12	Mn ²⁺ 0,96	14,3
8	Ca ²⁺ 1,12	Eu ³⁺ 1,066	4,82

Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

O íon Mn²⁺ apresenta configuração [Ar] 3d⁵ e são suas transições *d-d* que são responsáveis pela luminescência. Como essas transições também são proibidas pela regra de seleção de Laporte, sua emissão é menos intensa. Ademais, o desdobramento dos níveis d dependem da força do campo cristalino, sendo obtido experimentalmente emissões na região do verde, quando em sítio tetraédrico e vermelho, em sítio octaédrico².

De acordo com CHANG e CHEN³⁰, seria esperado que o íon Mn²⁺ ocupasse o sítio do Mg²⁺, no entanto, foi relatada emissão de luz vermelha. Observa-se que esse íon tem tamanho comparável ao do Ca²⁺ com NC = 8 (diferença de 14,3%), além dos sítios da fase incomensurável com NC = 6 (diferença de 5,30%) e NC = 7 (diferença de 4,95%) podem ser ocupados. Nesses sítios, torna-se mais plausível que a emissão seja vermelha.

O Eu³⁺ pertence ao grupo dos lantanídeos. Ao longo desse grupo tem-se o preenchimento dos orbitais 4f, que são orbitais protegidos do ambiente químico por se encontrarem mais próximos do núcleo do que os orbitais 5s e 5p que já estão preenchidos. Portanto, os orbitais 4f, que são responsáveis pela emissão do Eu³⁺, são afetados de forma menos significativa pela força do campo cristalino, sendo a emissão composta sempre de bandas finas na região do laranja e vermelho. A

geometria do sítio diminui a simetria da esfera do íon livre e permite a utilização desse como uma sonda espectroscópica para o estudo da estrutura^{1,12}.

A distribuição eletrônica do Eu^{3+} é $[\text{Xe}] 4f^6$, sendo que as emissões são geradas por transições f-f. Essas são proibidas tanto por *spin* quanto pela regra de seleção de Laporte, mas essas são relaxadas por diversos mecanismos, sendo observada a emissão desse íon¹.

A luminescência do Eu^{3+} em certas matrizes hospedeiras propicia a aplicação desses compostos como emissor de luz vermelha. Geralmente, a maior absorção observada nos espectros desse íon ocorre na região espectral de 200-300 nm, atribuídas às transições BV-BC da matriz e à transição de transferência de carga ligante metal O-Eu do centro emissor. Os *chips* de LEDs que emitem nessa faixa não apresentam boa eficiência, sendo preciso tomar algumas medidas para contornar esse problema, tais como a substituição em uma matriz hospedeira de um sítio de baixa simetria que favoreça a transição ${}^7\text{F}_2 \leftarrow {}^5\text{D}_0$, que apresenta intensidade hipersensível, ou a utilização de íons sensibilizadores^{1,2}.

Em contrapartida, o íon Eu^{2+} pode ser aplicado como íon ativador devido a sua alta absorvidade molar na região do ultravioleta próximo e azul. O que permite essa aplicação é a transição eletrônica $4f^7 \leftarrow 4f^65d$ permitida pelas regras de seleção, sendo que a cor da emissão depende tanto da estabilização do nível 5d a depender dos ânions vizinhos e ao desdobramento do campo cristalino em função da força dele. Isso resulta em emissões que vão da região espectral do ultravioleta ao vermelho².

Por conta da região espectral na qual o íon ativador Mn^{2+} é excitado, o íon Eu^{2+} pode atuar como sensibilizador. Sendo esperado para esse uma banda de emissão larga na região do verde^{2,30}. Com um material codopado com ambos e excitação do chip de LED no ultravioleta próximo ou azul, teria-se um dispositivo emissor de luz branca.

2 OBJETIVOS

Estudar os parâmetros de síntese da matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e os efeitos da concentração dos íons ativadores Eu^{3+} e Mn^{2+} .

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese da matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ por meio de uma reação no estado sólido variando a taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo de reação, a fim de estudar a maneira com a qual essas afetam a formação da fase de interesse caracterizada por difração de raios X e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho;
- Analisar, com diferentes concentrações do íon Mn^{2+} , a influência na formação da fase, o estudo do sítio que o íon substitui e o efeito da concentração na luminescência do material, realizadas pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e espectroscopia de luminescência;
- Síntese da matriz dopada com diferentes concentrações do íon Eu^{3+} , de forma que esse possa ser utilizado como uma sonda espectroscópica, fornecendo informações acerca do ambiente químico que o íon substitui, além de avaliar se sua presença estabiliza a formação da fase e a possibilidade de utilizá-lo como íon ativador, sendo aplicadas as técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e espectroscopia de luminescência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais foram preparados por meio de reação no estado sólido, na qual os precursores CaCO_3 (Sigma-Aldrich, 99,95%), MgO (Sigma-Aldrich, 99%), SiO_2 (Sigma-Aldrich, 99,5%), Eu_2O_3 (Lumintech, 99,992%) e MnCO_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%) em quantidades estequiométricas foram cominuídos em almofariz de ágata com a utilização de algumas gotas de álcool isopropílico. Foi levado ao forno Sinter 1700 da EDG em cadinho de alumina a temperatura de 1350°C por 8 horas com taxas de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

3.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS

a. *Difração de raios X*

A estrutura dos materiais sintetizados foi analisada por difração de raios X no equipamento da Rigaku modelo Smartlab SE utilizando o programa Search-Match para comparar os difratogramas a padrões das fases. Os difratogramas foram coletados no intervalo de 2θ de 5° a 100° .

b. *Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho*

A estrutura dos materiais sintetizados foi também estudada pela espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. Sendo os espectros varridos na região de 400 a 4000 cm^{-1} e as análises realizadas no equipamento NICOLET IS5, módulo de Transmissão iD1 Transmission - Thermo Scientificem. As amostras foram diluídas em KBr e prensadas em pastilhador por 1 minuto sob pressão de 5 toneladas.

c. *Espectroscopia de luminescência*

Para os espectros de excitação e de emissão, foi utilizado o espectrofluorímetro modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon, lâmpada de xenônio e fotomultiplicadora Horiba Jobin Yvon R928, em modo *front-face*. Para as curvas de decaimento, foi utilizado um fosforímetro acoplado com lâmpada de xenônio pulsada.

4 RESULTADOS

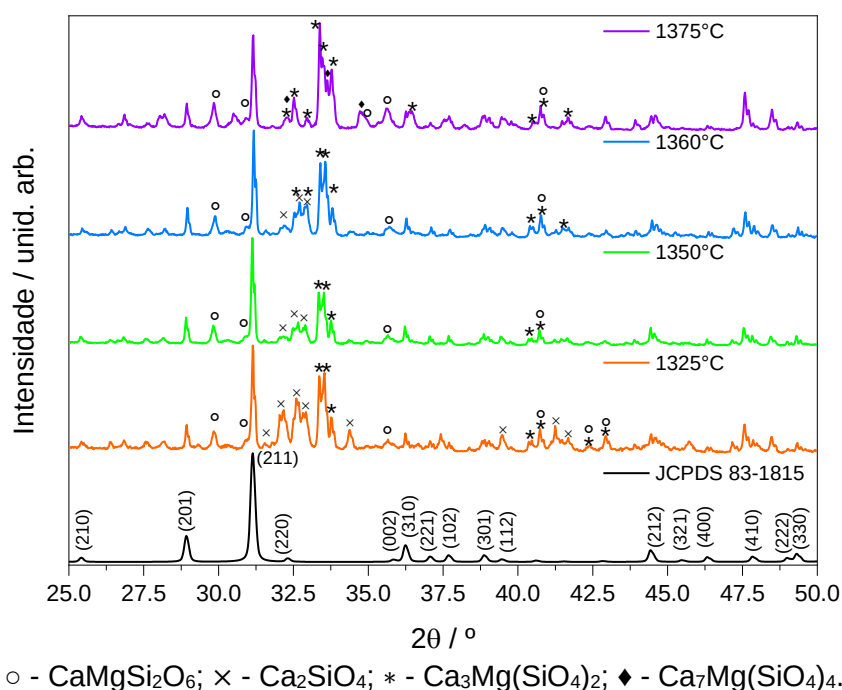
Os primeiros resultados a serem tratados são referentes a matriz sem dopantes, esses passos foram tomados a fim de determinar os melhores parâmetros para a síntese e estudar a estrutura da matriz hospedeira. Em seguida são discutidos os resultados para o material dopado com Mn^{2+} , Eu^{3+} .

4.1 DISSILICATO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO

Uma vez que a matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ já é conhecida da literatura³⁰⁻³⁴, para iniciar a síntese dessa, foram escolhidas temperaturas próximas as relatadas e por meio da técnica de difração de raios X foi determinada que a melhor temperatura era de 1350°C , temperatura maior do que a relatada na literatura de 1300°C ³⁰.

A temperatura adequada para a síntese foi determinada comparando os difratogramas obtidos entre as temperaturas testadas e a que mostrou a menor quantidade de formação de fases espúrias - os planos de reflexão dessas demais fases são, proporcionalmente ao plano (211) da fase de interesse, menores – foi a de 1350°C como apresentado na Figura 5. Sendo que a taxa de aquecimento para os quatro procedimentos foi de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

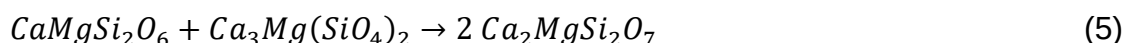
Figura 5 – Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados nas temperaturas de 1375°C , 1360°C , 1350°C e 1325°C em comparação ao padrão da literatura.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Alguns dos planos de reflexão das principais fases espúrias foram marcados, sendo que os símbolos e suas respectivas fórmulas químicas, são: $\circ$ equivale ao $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; $\times$ é referente ao Ca_2SiO_4 ; $*$ indica a fase $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$; e $\blacklozenge$ foi escolhido para $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$.

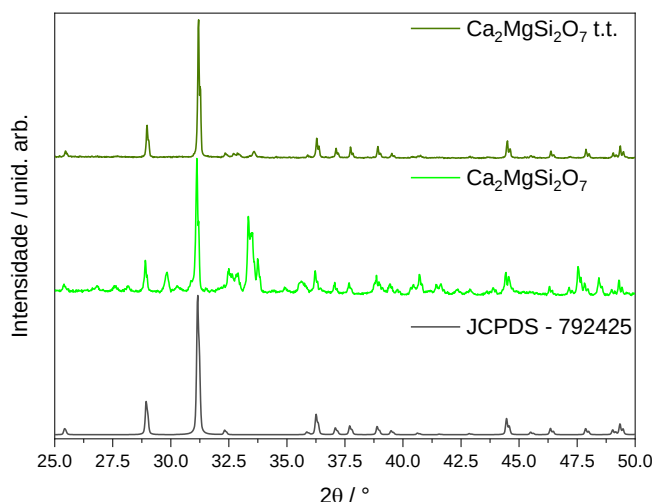
O diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), a larnite (Ca_2SiO_4) e a merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) são conhecidas como intermediários da akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Na faixa de 800°C a 1000°C essas fases são formadas, sendo que a $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ e Ca_2SiO_4 são consumidos para a síntese de $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, além de o diopsídio reagir também com a merwinite para a formação da fase de interesse³⁸⁻⁴⁰, conforme representado na Equação 5, a seguir:



A fim de eliminar a formação dessas fases, foram testadas diferentes taxas de aquecimento ($30^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), diferentes tempos de reação (6 horas e 10 horas) e precursores. No entanto, tais variações não surtiram efeito, havendo pouca ou nenhuma diferença entre os difratogramas.

Posteriormente, o material sintetizado foi, novamente, cominuído por 40 minutos e submetido a aquecimento de 1350°C por 8 horas. Com esse tratamento, houve uma significativa redução das fases espúrias, como ilustrado na Figura 6, que apresentam os difratogramas da matriz tratada termicamente, antes do tratamento e o padrão.

Figura 6 – Comparação dos difratogramas da matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ sintetizada a 1350°C antes e após o tratamento térmico.

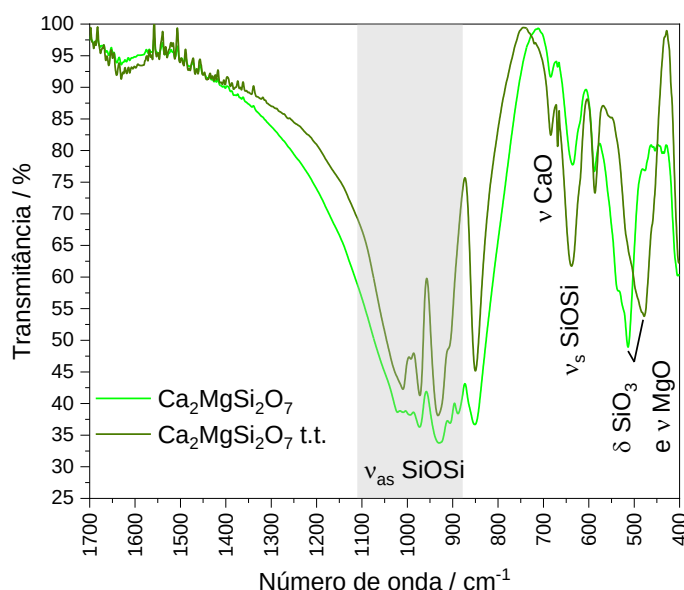


Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Esse resultado é um indício de que o tratamento com somente uma etapa de 8 horas não foi suficiente para que as fases intermediárias reagissem e o segundo processo de cominuição pode ter facilitado a difusão promovendo a reação.

Os espectros vibracionais de absorção no infravermelho dessa síntese e tratamento também foi obtido para comparar o tratamento térmico como forma de corroborar os resultados da difratometria de raios X e são apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Espectros vibracionais na região do infravermelho da matriz $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ antes e depois do tratamento térmico.



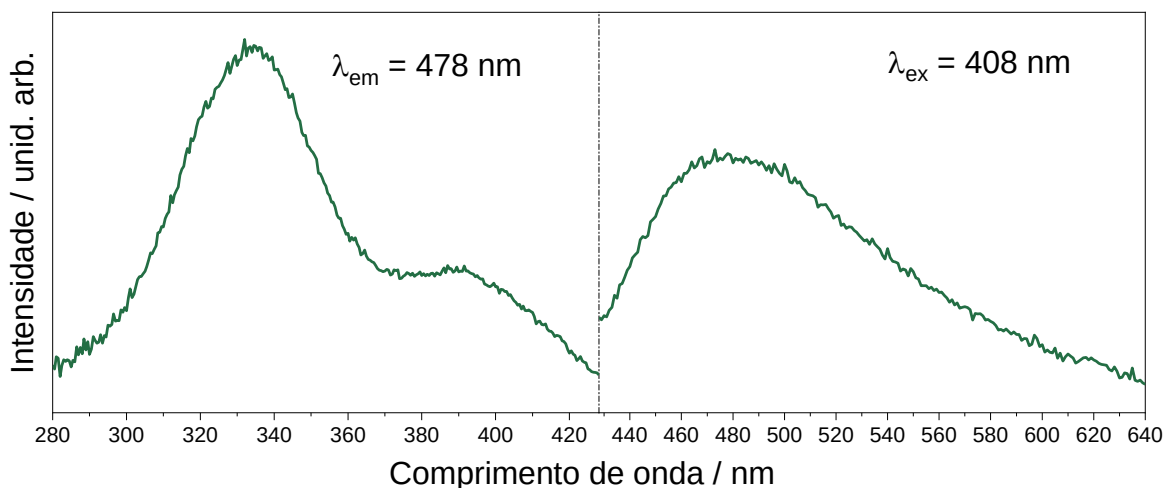
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

As bandas relacionadas ao estiramento assimétrico de Si-O estão na região entre $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$,⁴¹ sendo uma das regiões em que há a maior diferença no perfil da amostra após o recozimento da amostra. Com a diminuição das demais fases espúrias, sendo elas ortossilicatos (SiO_4^{4-}) e inossilicato ($\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$), observa-se que essa região passa a apresentar menos bandas. Ademais, a banda característica de estiramento simétrico Si-O de pirossilicatos ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$)⁴² torna-se mais intensa após o tratamento térmico em número de onda de 628 cm^{-1} .

As bandas centradas em 850 e 684 cm^{-1} são relatadas na literatura^{41,43} como pertencentes aos estiramentos da ligação Ca-O. A banda na região de $420\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ é referente às deformações do silicato e ao estiramento Mg-O, observou-se um grande deslocamento dessa para energias menores, em 478 cm^{-1} , valor mais concordante ao já reportado de $487,96\text{ cm}^{-1}$ ⁴¹ e 478 cm^{-1} ⁴³.

Estudou-se também se a própria matriz era emissora ao excitá-la nos comprimentos de onda nos quais os íons ativadores utilizados nesse trabalho são. Foi observado que com a excitação fixada em 408 nm, comprimento de onda para excitar Mn^{2+} , havia uma emissão de baixa intensidade e larga na região do azul-verde, mesmo para o material sem a adição de dopante, como apresenta a Figura 8.

Figura 8 – Espectros de excitação e de emissão de $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ tratado termicamente.



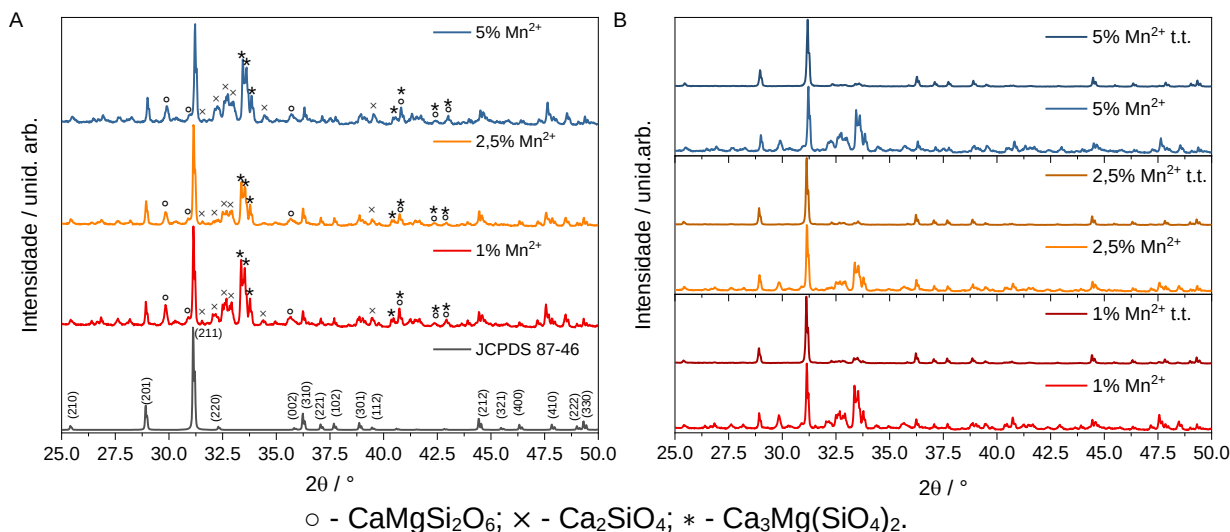
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

4.2 MATERIAL DOPADO COM MANGANÊS DIVALENTE

Partindo da sugestão de Chang e Chen³⁰, de que o íon de manganês divalente substitui o sítio do Mg^{2+} , os materiais a seguir foram sintetizados esperando que a substituição ocorresse dessa forma. Portanto, os precursores foram adicionados retirando da quantidade de Mg^{2+} a quantidade de Mn^{2+} que foi acrescida à matriz, $\text{Ca}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.

Nas primeiras sínteses realizadas houve a formação das fases espúrias observadas na síntese da matriz e da mesma forma foi possível reduzi-las com o reaquecimento da amostra até a temperatura de síntese. Esse efeito da dopagem com o íon Mn^{2+} está ilustrado as Figuras 9A e 9B.

Figura 9 – A) Difratogramas de raios X das amostras dopadas com Mn^{2+} 5, 2,5 e 1%(at.) e o padrão da matriz hospedeira e B) das amostras tratadas termicamente.



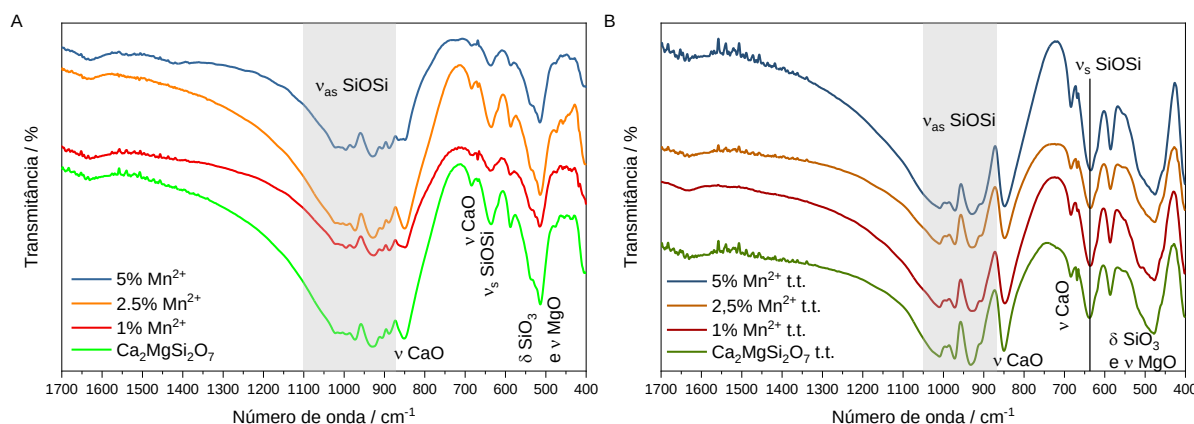
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Observa-se que a presença do íon Mn^{2+} dificultou a formação da fase inicialmente, apresentando reflexões referentes a fase $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, em especial, tornando-se mais intensas com a adição do dopante. Esse pode ser um dos indicadores de que a substituição do dopante ocorre preferencialmente no sítio de Ca^{2+} , havendo maior formação da fase mais rica em cálcio pela falta de Mg^{2+} .

Mesmo com maiores proporções de fases espúrias, o procedimento de cominuir por uma segunda vez e reaquecer a amostra mostrou-se eficaz em diminuir as demais fases do material, favorecendo a formação da fase de $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ para as três concentrações de íon ativador na matriz hospedeira.

A fim de analisar a formação do pirossilicato e da adição do dopante, foram obtidos os espectros vibracionais de absorção dos materiais antes e após o tratamento térmico, como ilustram as Figuras 10A e 10B.

Figura 10 – A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das matrizes dopadas com Mn^{2+} 5, 2,5 e 1%(at.) e $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e B) para as matrizes tratadas termicamente.

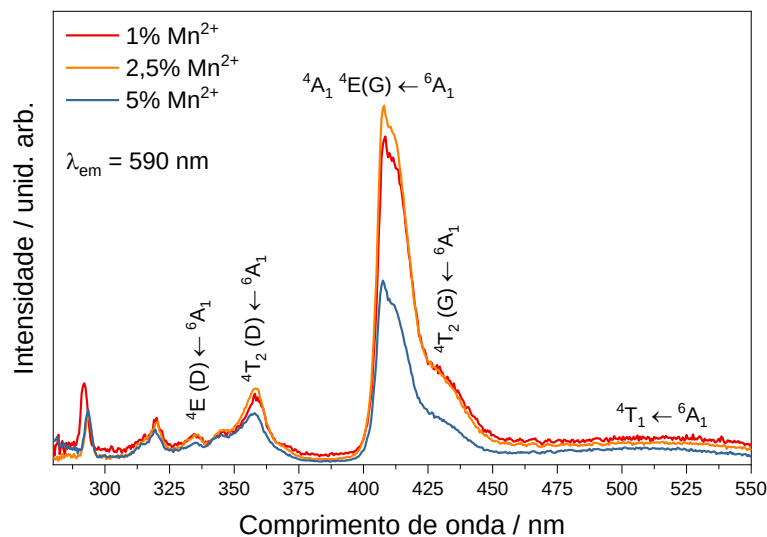


Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Como observado nos espectros vibracionais de absorção, o tratamento térmico permite a formação da fase de interesse, o que acarreta, nos espectros vibracionais de absorção no infravermelho, diminuição no número de componentes na região de estiramento assimétrico (ν_{as}) SiOSi, além da maior intensidade da banda de estiramento simétrico (ν_s) SiOSi em 639 cm^{-1} , indicadora do grupo dos pirossilicatos⁴¹⁻⁴³.

Com a espectroscopia de luminescência obteve-se os espectros de excitação e emissão dos materiais dopados. Os espectros de excitação obtidos com o monitoramento da emissão em 590 nm mostrou-se característico do íon Mn^{2+} , sendo a atribuição das bandas como mostrada na Figura 11.

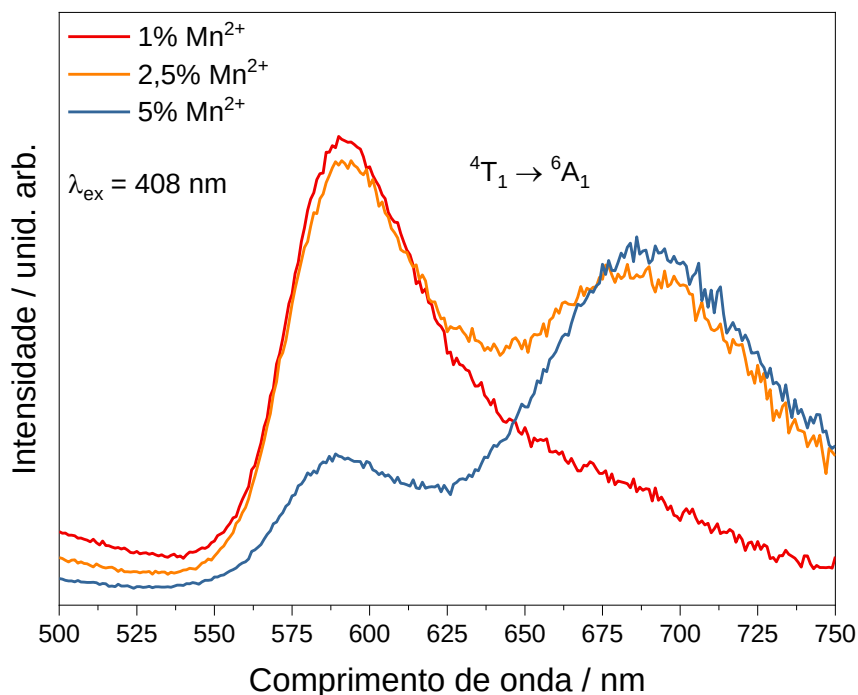
Figura 11 – Espectros de excitação dos materiais dopados com Mn^{2+} a 1, 2,5 e 5%(at.).



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

O máximo de excitação ocorreu para as três concentrações em comprimento de onda de 408 nm. Fixando nessa energia, foram obtidos os espectros de emissão dos materiais conforme a Figura 12 apresenta.

Figura 12 – Espectros de emissão dos materiais dopados com Mn^{2+} a 1, 2,5 e 5%(at.).



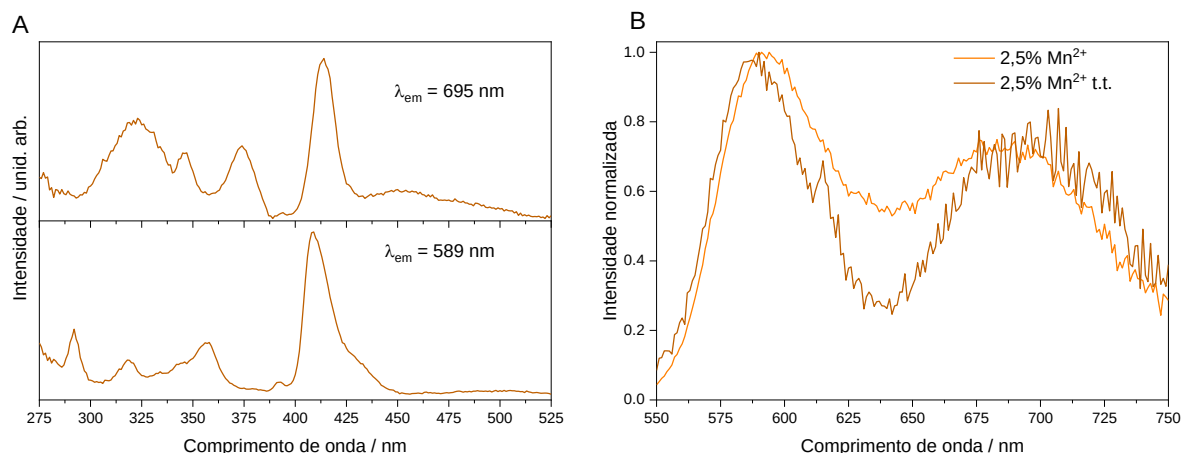
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

No espectro, à medida que a concentração do íon ativador aumenta, a banda centrada em 590 nm diminui e a banda em, aproximadamente, 700 nm aumenta em intensidade. Uma maior quantidade de Mn^{2+} pode aproximar diferentes sítios substituídos por esse e tem-se a transferência de energia do sítio mais energético (590 nm) para o menos energético (700 nm) facilitada.

Já em relação aos diferentes sítios, a princípio, há quatro possibilidades: a emissão de duas fases diferentes, uma vez que esses espectros são referentes as amostras antes de passarem pelo tratamento térmico; a presença do manganês em mais de um estado de oxidação; a substituição do Mn^{2+} tanto no sítio do Mg^{2+} , quanto no sítio do Ca^{2+} na mesma fase; ou a substituição somente nos sítios de Ca^{2+} , lembrando que esse pode apresentar até três sítios, por conta de sua estrutura incomensurável³²⁻³⁴.

A fim de estudar tais possibilidades, com o material de 2,5% de Mn^{2+} após o tratamento térmico foram tomados os espectros de emissão e excitação, que estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - A) Espectros de excitação e B) de emissão da matriz dopada com 2,5% de Mn^{2+} antes e após tratamento térmico.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Os espectros de emissão mostraram que a relação da intensidade entre as duas bandas permaneceu a mesma, o que sugere que a emissão não está relacionada às fases espúrias. Com os espectros de excitação em ambos os comprimentos de onda de emissão observa-se um perfil completamente diferente, mas ainda semelhantes ao esperado para Mn^{2+} .

A banda de ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_1$ ${}^4\text{E}(\text{G})$, que é a mais intensa em ambos e pouco dependente da força do campo cristalino apresenta um pequeno deslocamento, sendo seu máximo em 414 nm para o sítio de emissão de 695 nm e para o outro sítio, em 408 nm. As bandas ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ e ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ também sofreram um deslocamento para comprimento de ondas maiores.

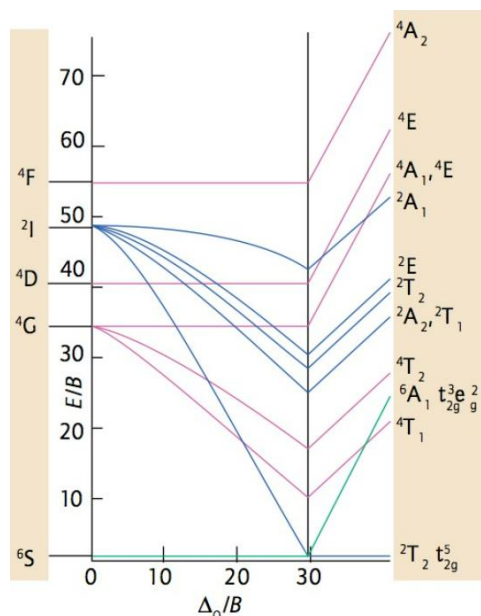
Partindo do pressuposto de que o Mn^{2+} tem raio iônico adequado para substituir tanto o Mg^{2+} , quanto o Ca^{2+} e levando em consideração que os sítios possuem geometrias tetraédrica e de antiprisma quadrado, respectivamente, espera-se que a emissão de maior energia (590 nm) seja do Mn^{2+} no sítio tetraédrico e a de menor energia, no sítio antiprisma quadrado.

Quando em geometria antiprisma quadrado, os orbitais d_{xz} e d_{yz} se encontram na mesma direção que os íons O^{2-} , de forma que a força do campo cristalino nesse sítio deve ser maior do que a sofrida no sítio tetraédrico mesmo que os ânions neste caso estejam mais próximos, uma vez que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} interagem de forma lateral.

Pelo Diagrama de Tanabe-Sugano, Figura 14, para o sistema d^5 , observa-se que o nível ${}^4\text{T}_1$ diminui à medida que a força do campo cristalino aumenta, de forma

que a energia da emissão para o sítio com maior força de campo cristalino será menor⁴⁴.

Figura 14 – Diagrama de Tanabe-Sugano para o sistema d^5 .



Fonte: Weller, *et al.* (2017).

Como o mais comum para Mn^{2+} em sítio tetraédrico é emissão na região do verde, ainda é possível que o observado são emissões desse em diferentes sítios de Ca^{2+} , uma vez que com a temperatura ocorrem distorções na estrutura resultando em sítios hexa-, hepta- e octacoordenados para o cálcio.

Para o sítio hexacoordenado, por exemplo, octaédrico, poderia ser observada uma emissão com comprimento de onda ainda maior. Os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ do metal e os orbitais do ânion estariam na mesma direção e embora o número de coordenação do íon ativador seria menor, a distância entre o metal e o ânion também é menor, resultando em uma força de campo cristalino maior.

A existência de outros estados de oxidação ainda não pôde ser completamente rejeitada, sendo que os materiais dopados com manganês apresentam um tom acinzentado e após reaquecer parte da amostra de 2,5% de Mn^{2+} a 800°C sob atmosfera redutora (CO a partir de carvão ativado) foi observado que essa ficou mais clara.

Para elucidação, é possível obter o espectro de luminescência desse material após a redução, ou ainda a utilização de técnicas como a espectroscopia de

fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS) e microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX), por exemplo.

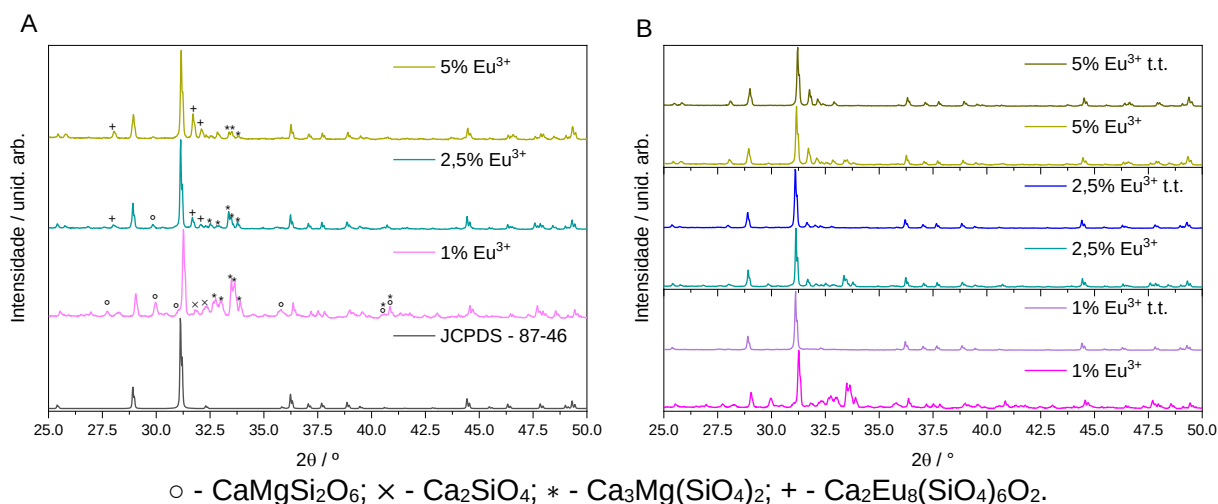
4.3 MATERIAL DOPADO COM EURÓPIO TRIVALENTE

A dopagem com Eu^{3+} , como sua carga é diferente e não foram utilizados outros íons para balancear a carga, foi realizada considerando que haveriam vacâncias de Ca^{2+} . A fórmula utilizada para as dopagens foi $\text{Ca}_{2-6x}\text{Eu}_{4x}\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Essa foi determinada pensando primeiro que para que as cargas estejam balanceadas, a cada 2 íons de Eu^{3+} que substituem, 3 íons de Ca^{2+} ($\text{Ca}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}$) são retirados da estrutura. Como na matriz há dois íons de Ca^{2+} na fórmula mínima, a fim de que x seja a porcentagem, duplicou-se, resultando em $\text{Ca}_{2-6x}\text{Eu}_{4x}\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Para caracterização dos materiais sintetizados realizou-se a análise de difração de raios X, que estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – A) Difratomogramas de raios X das amostras dopadas com Eu^{3+} 5, 2,5 e 1%(at.) e o padrão da matriz hospedeira e B) das amostras tratadas termicamente.



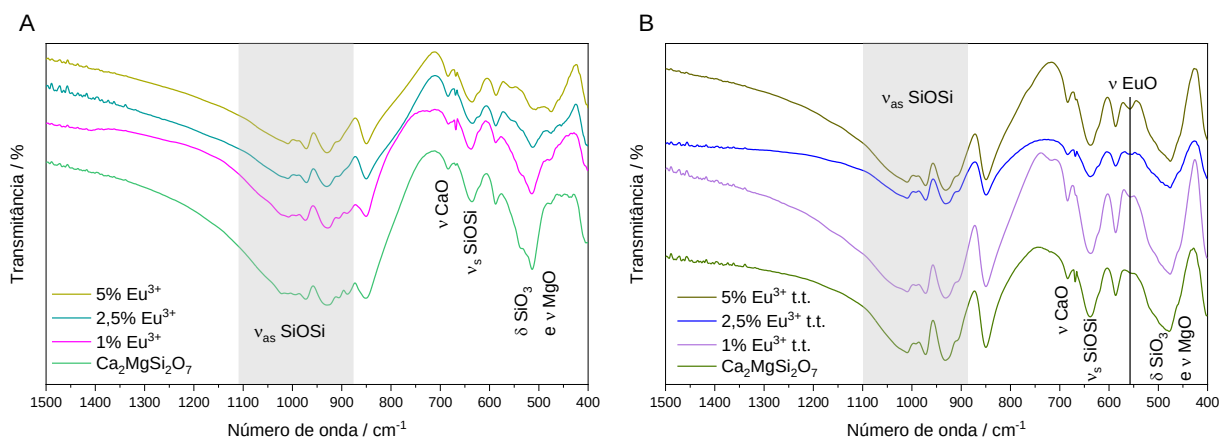
Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

As fases espúrias identificadas foram: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (○), Ca_2SiO_4 (×), $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ (*) e $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (+). Constatou-se que com a adição de Eu^{3+} facilitou a formação da fase de interesse, sendo a matriz com 1% de Eu^{3+} a que apresenta o perfil mais próximo ao da $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Ademais, o tratamento térmico,

dessa vez, não foi capaz de reduzir a fase de $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, que se forma à medida que a concentração da terra rara aumenta.

Os espectros vibracionais de absorção no infravermelho apresentam na região de $\nu_{\text{as}} \text{SiOSi}$ menos componentes, como esperado, do que o material sem dopantes antes do tratamento térmico, como mostra a Figura 16A. Com esses espectros, também é observada, possivelmente a banda referente ao estiramento da ligação Eu-O, destacada na Figura 16B, em número de onda de 558 cm^{-1} .

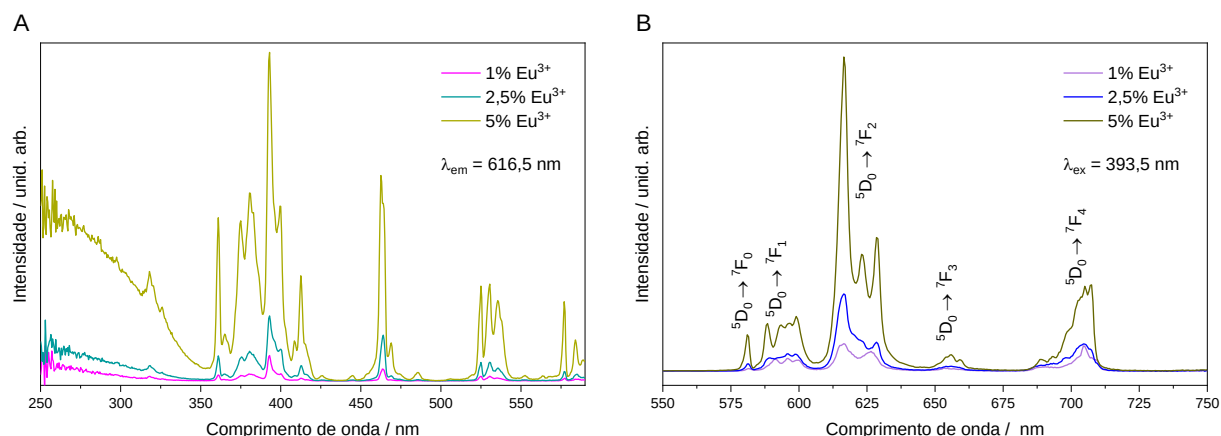
Figura 16 – A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das matrizes dopadas com 5, 2,5 e 1%(at.) de Eu^{3+} e $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e B) das matrizes tratados termicamente.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

Partindo para o estudo da luminescência, foram obtidos os espectros de excitação e de emissão dos materiais dopados. Na Figura 17, estão os espectros dos materiais antes do tratamento térmico.

Figura 17 – A) Espectros de excitação e B) espectros de emissão dos materiais dopados com Eu^{3+} 1, 2,5, 5%(at.).



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

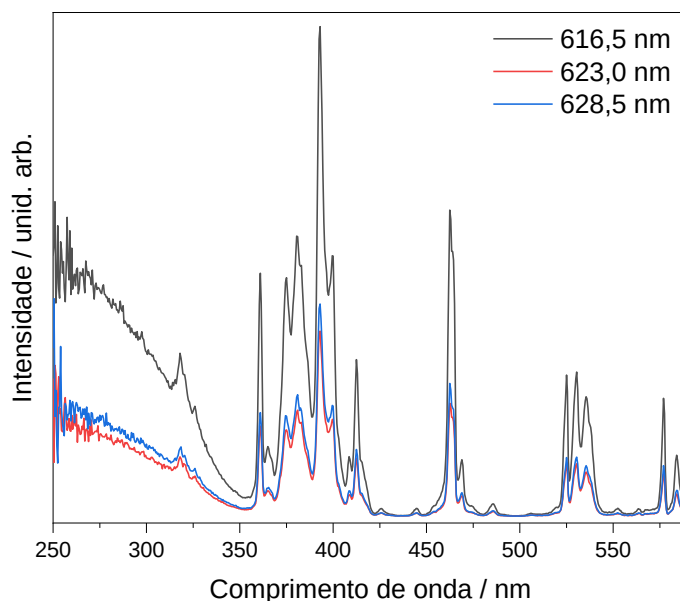
Os espectros de excitação se mostraram muito semelhantes entre as diferentes concentrações. A banda mais alargada na região do ultravioleta é referente à absorção BV-BC da matriz, que transfere energia para o íon Eu^{3+} e também à absorção de transição de transferência de carga ligante – metal, O-Eu^{3+} , que ocorre por volta de 340-300 nm e que resulta por processos não radiativos na população do nível emissor do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) que emite através das transições $^7\text{F}_J \leftarrow ^5\text{D}_0$.

Em contrapartida, nos espectros de emissão foi observada a banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, presente somente quando o Eu^{3+} ocupa um sítio de simetria baixa, sem centro de inversão, além disso, é assimétrica e larga, com largura a meia altura para o material dopado com 5% Eu^{3+} de 57 cm^{-1} . Os níveis se desdobram no máximo em $2J+1$, de forma que, para essa transição, seria esperada no máximo uma componente fina. Para investigar, é necessário realizar um espectro de emissão à baixa temperatura, a fim de diminuir as vibrações e possivelmente ver mais de uma componente. No entanto, esse é um indício de que o Eu^{3+} ocupa mais de um sítio não equivalente ^{45,46}.

Outro indício é o número de componentes da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, uma vez que observa-se, claramente, ao menos para a matriz dopada com 5% Eu^{3+} , a presença de quatro componentes. Nesse caso, há também a fase espúria que pode ser emissora e contribuir com outras linhas nesse espectro, não sendo possível atribuir, no momento, se tais sítios são pertencentes a fase $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ou das .

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a que mais difere entre as concentrações. Para a menor quantidade de íon ativador, tem-se somente duas componentes, enquanto para o material com 5%, três componentes, provavelmente, proveniente da fase $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Os espectros de excitação monitorando o máximo de cada uma dessas componentes não apresenta sensíveis diferenças, Figura 18.

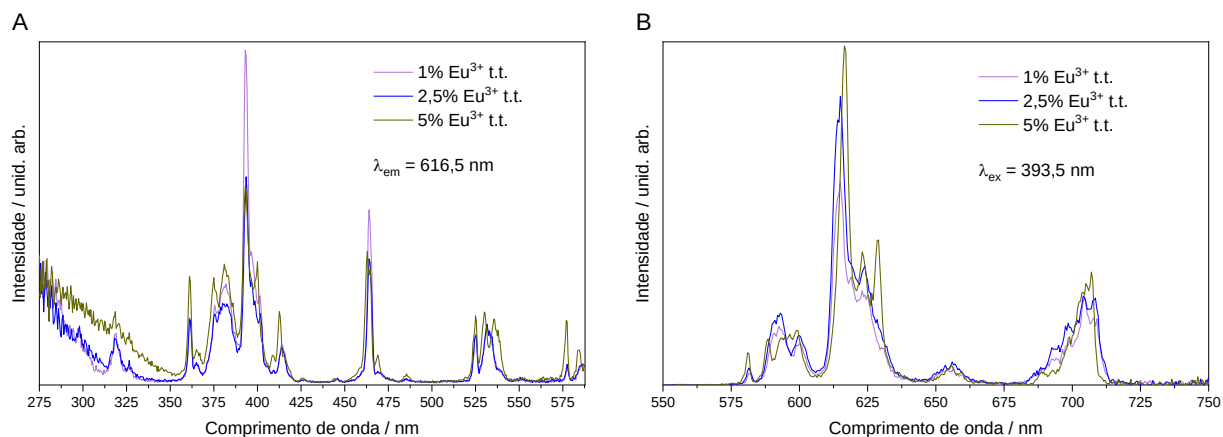
Figura 18 – Espectros de excitação do material dopado com 5%(at.) de Eu^{3+} com emissão monitorada em 616,5, 623 e 628,5 nm.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

As medidas foram repetidas para as amostras tratadas termicamente e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – A) Espectros de excitação e B) espectros de emissão dos materiais dopados com Eu^{3+} 1, 2,5, 5%(at.) tratados termicamente.

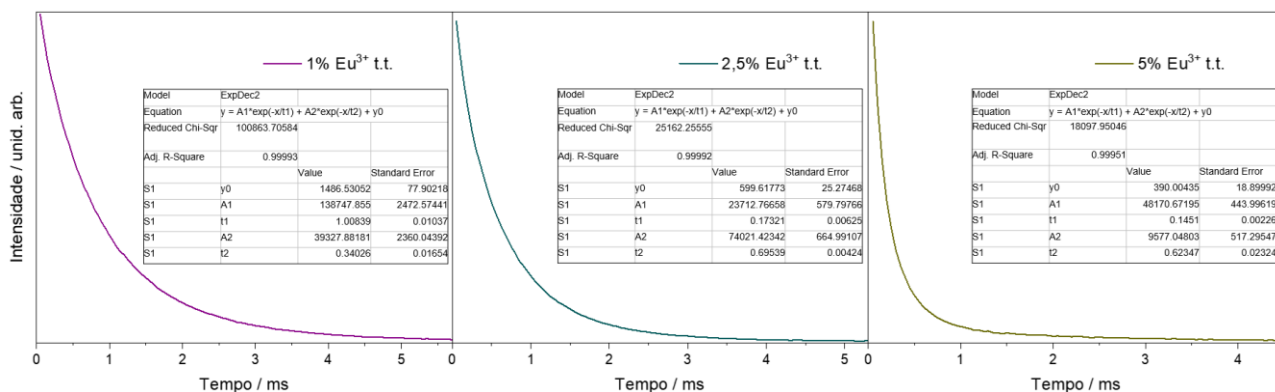


Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

O tratamento térmico não gerou muitas alterações nos perfis dos espectros, sendo a maior diferença na intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em relação a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Sendo que antes do tratamento ambas apresentavam intensidades próximas. Na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a componente em 629 nm parece que se tornou mais intensa na amostra com a concentração de 5% de Eu^{3+} , amostra que apresenta maior proporção da fase espúria $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

Medidas cinéticas de luminescência também foram realizadas para esses materiais tratados, excitados em 393,5 nm com emissão fixada em 615 nm. As curvas de decaimento estão na Figura 20.

Figura 20 – Curvas de decaimento para as amostras dopadas com Eu^{3+} 1, 2,5 e 5%.



Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

O decaimento biexponencial encaixou-se melhor aos dados das três concentrações, por conta da presença de sítios não equivalentes. Foram calculados tempos de vida para esses, que foram: para 1% de Eu^{3+} iguais a 0,34 e 1,01 ms; para 2,5%, 0,17 e 0,69 ms e para 5%, 0,14 e 0,62 ms. Assim, ambos os valores de tempo de vida diminuem com o aumento da concentração de Eu^{3+} , devido, provavelmente, à relaxação cruzada.

A técnica de difratometria de raios X não é tão sensível quanto a espectroscopia de luminescência, por esse motivo, não é possível afirmar a completa eliminação das demais fases espúrias ou a existência de mais de um sítio para o Ca^{2+} na fase de interesse com somente os resultados apresentados com a amostra de 1% de Eu^{3+} . A espectroscopia de luminescência à baixa temperatura pode fornecer mais informações sobre a substituição de sítios.

5 CONCLUSÃO

A matriz, por pertencer ao grupo dos silicatos, apresentou um grande desafio ao tentar sintetizá-la, formando, no processo, diversas fases espúrias, muitas delas intermediárias até a fase de interesse. Essa grande variedade de composições exigiu um tempo maior de reação atingido pelo retratamento térmico das amostras para que a fase $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ fosse formada.

Esse composto, também apresentou luminescência na região do azul-verde, quando excitado no UV-próximo a violeta. Esse fenômeno de fotoluminescência, que acontece, por conta das transições $\text{BV} \leftarrow \text{BC}$, mas não é tão intenso quando os observados pelos íons ativadores.

Os materiais dopados sintetizados apresentam potencial para serem aplicados como luminóforos emissores no vermelho para LEDs de luz branca quente dos tipos PC-LED ou LED misto. Sendo, para isso, preciso otimizar a emissão desses materiais, em especial, a do material dopado com Mn^{2+} , que tem como obstáculo a coloração das amostras que absorve parte da luz emitida pelo íon.

Como materiais para esse fim, as fases espúrias não mostraram grande interferência na minimização da intensidade. No entanto, para o estudo da matriz hospedeira, essas impurezas dificultam no processo de identificar em técnicas mais sensíveis, como a espectroscopia de absorção no infravermelho e a espectroscopia de luminescência, a atribuição dos componentes referentes ao dissilicato e a contribuição das fases espúrias.

Por fim, os íons ativadores foram fundamentais para elucidar certos aspectos estruturais da matriz hospedeira. O Eu^{3+} já era amplamente utilizado como sonda espectroscópica para o estudo dos sítios nos quais o emissor substitui, mas o Mn^{2+} também foi capaz de fornecer informações, justamente, por sua emissão ser tão dependente da força do campo cristalino.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para completar o estudo de luminóforos para LED de luz branca quente com base na matriz hospedeira $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, tem-se como perspectivas:

- a) Estudo da possibilidade de números de oxidação distintos para o íon Mn^{2+} , buscando aprimorar a emissão do material, que absorve parte da emissão ao apresentar coloração mais escura, além de possivelmente solucionar a presença de mais de uma banda no espectro de emissão dessas amostras;
- b) Estudo da fase $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, acerca de sua aplicabilidade como luminóforo e sua eliminação da fase de $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, a fim de permitir o estudo da fase incomensurável por meio da espectroscopia de fotoluminescência à baixa temperatura;
- c) Redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} na matriz, com o objetivo de obter um emissor no azul/verde;
- d) Codopagem da matriz com Eu^{2+} e Mn^{2+} ou outras combinações de forma a se obter emissões no verde e vermelho para a confecção de um protótipo de LED misto de luz branca quente;
- e) Investigação de parâmetros ópticos específicos do protótipo de PC-LED de luz branca quente.

REFERÊNCIAS

- ¹ SIGOLI, F.A.; BISPO-JR, A.G.; SOUZA FILHO, P.C. **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas: Editora Átomo, 2022. 424.
- ² BISPO-JR, A.G.; SARAIVA, L.F.; LIMA, S.A.M.; PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R. Recent prospects on phosphor-converted LEDs for lighting, displays, phototherapy, and indoor farming. **Journal of Luminescence**, v. 237, p. 118167, sep. 2021. DOI 10.1016/j.jlumin.2021.118167.
- ³ FANG, M.; BAO, Z.; HUANG, W.; LIU, R. Evolutionary Generation of Phosphor Materials and Their Progress in Future Applications for Light-Emitting Diodes. **Chemical Reviews**, v. 122, p. 11474-11513, may 2022. DOI 10.1021/acs.chemrev.1c00952.
- ⁴ YE, S.; XIAO, F.; PAN, Y.X.; MA, Y.Y.; ZHANG, Q.Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. **Materials Science and Engineering R**, v 71, p. 1-34, Aug. 2010. DOI 10.1016/j.mser.2010.07.001
- ⁵ ELLIS, A.B.; GESELBRACHT, M.J.; JOHNSON, B.J.; LISENSKY, G.C.; ROBINSON, W.R. **Teaching General Chemistry: a materials science companion**. Washington: American Chemical Society, 1993.
- ⁶ CALLISTER-JR, W. D., RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2020.
- ⁷ ERDEM, T.; DEMIR, H.V. **Color Science and Photometry for Lighting with LEDs and Semiconductor Nanocrystals**. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2019.
- ⁸ LEGATES, T.A.; FERNANDEZ, D.C.; HATTAR, S. Light as a central modulator of circadian rhythms, sleep and affect. **Nature Reviews Neuroscience**, v. 15, n. 7, p. 443-454, Jun. 2014. DOI 10.1038/nrn3743.
- ⁹ FIGUEIRO, M.G. An Overview of the Effects of Light on Human Circadian Rhythms: implications for new light sources and lighting systems design. **Journal Of Light & Visual Environment**, v. 37, p. 51-61, 2013. DOI 10.2150/jlve.ieij130000503.
- ¹⁰ ATKINS, P. **Físico Química: fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2018.
- ¹¹ ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico Química**. 10. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2018. 2 v.
- ¹² BLASSE, G. Luminescence of inorganic solids: from isolated centres to concentrated systems. **Progress In Solid State Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 79-171, jan. 1988. DOI 10.1016/0079-6786(88)90004-0.

- ¹³ RONDA, C. **Luminescence: From Theory to Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.
- ¹⁴ KIM, J. S. et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor, **Appl. Phys. Lett.**, 2004, v. 85, p. 3696-3698. DOI 10.1063/1.1808501.
- ¹⁵ KIM, J. S. et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor, **Appl. Phys. Lett.**, 2004, v. 84, p. 2931-2933. DOI 10.1063/1.1695441.
- ¹⁶ SUNG, H. L. et al. Terahertz birefringence of liquid crystal polymers, **Appl. Phys. Lett.**, 2006, v. 89, p. 221911-221913. DOI 10.1063/1.2397564.
- ¹⁷ GUO, C. F. et al. White Light-Generation Phosphor Ba₂Ca(BO₃)₂:Ce³⁺, Mn²⁺ for Light-Emitting Diodes, **J. Electrochem. Soc.**, 2008, v. 155, p. 310-314. DOI 10.1149/1.2976215.
- ¹⁸ HAO, Z. et al. White light emitting diode by using α-Ca₂P₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor, **Appl. Phys. Lett.**, 2007, v. 90, p. 261113. DOI 10.1063/1.2752725.
- ¹⁹ HUANG, C. A Single-Phased Emission-Tunable Phosphor Ca₉Y(PO₄)₇:Eu²⁺, Mn²⁺ with Efficient Energy Transfer for White-Light-Emitting Diodes, **Appl. Mater. Int.**, 2010, v. 2, p. 259-264. DOI 10.1021/am900668r.
- ²⁰ PARK, J. K. et al. White light-emitting diodes of GaN-based Sr₂SiO₄:Eu and the luminescent properties, **Appl. Phys. Lett.**, 2003, v. 82, p. 683-685. DOI 10.1063/1.1544055.
- ²¹ YAO D. et al. White-emitting Phosphors with High Color-Rendering Index based on Silver Cluster-Loaded Zeolites and Their Application to Near UV LED-Based White LEDs, **Mater. Chem. Front.**, 2019, v. 3, p. 1080-1084. DOI 10.1039/C9QM00050J.
- ²² BAI X. et al. Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs, **Nature**, 2014, v. 5., p. 5702-5708. DOI 10.1038/ncomms6702.
- ²³ DONG R. et al. A promising single-phase, color-tunable phosphor (Ba_{0.9}Sr_{0.1})₉Lu₂Si₆O₂₄:Eu²⁺, Mn²⁺ for nearultraviolet white-light-emitting diodes, **J. Lumin.**, 2019, v. 214, p. 116585-116588. DOI 10.1016/j.jlumin.2019.116585.
- ²⁴ YAN J. et al. Crystal structure and photoluminescence tuning of novel single-phase Ca₈ZnLu(PO₄)₇:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphors for near-UV converted white light-emitting diodes, **J. Mater. Chem. C**, 2019, v. 7, p. 8374-8382. DOI 10.1039/C9TC02494H.
- ²⁵ CUI, M. et al. Full visible light emission in Eu²⁺, Mn²⁺-doped Ca₉LiY_{0.667}(PO₄)₇ phosphors based on multiple crystal lattice substitution and energy transfer for warm White LEDs with high Colour-Rendering, **J. Mater. Chem. C**, 2019, v. 7, p. 3644-3655. DOI 10.1039/C9TC00109C.

- ²⁶ LI, F. et al. White light emitting device based on single phase CdS quantum dots, **Nanotechnology**, 2018, v. 29, p. 205701-205709. DOI 10.1088/1361-6528/aab18e.
- ²⁷ LENG, Z. et al. Preferential Neighboring Substitution-Triggered Full Visible Spectrum Emission in Single Phased $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors for High Color-Rendering White LEDs, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 2018, v. 10, p. 33322-33334. DOI 10.1021/acsami.8b11879.
- ²⁸ HOU, J. ET AL. High color rendering white light emission from single-phased $\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for UV-based light emitting diodes, **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, 2018, v. 29, p. 18807-18814. DOI 10.1007/s10854-018-0006-0.
- ²⁹ LIU, D. et al. A single-phase full-color emitting phosphor $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ with near-zero thermal quenching and high quantum yield for near-UV converted warm w-LEDs, **J. Am. Ceram. Soc.**, 2018, v. 101, p. 5627-5639. DOI 10.1111/jace.15877.
- ³⁰ CHANG, C.; CHEN, T. White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$ through energy transfer. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 16, p. 161901, Apr. 2007. DOI 10.1063/1.2722670.
- ³¹ PARLINSKI, K.; PIEKARZ, P. Ab initio determination of Raman spectra of Mg_2SiO_4 and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ showing mixed modes related to LO/TO splitting. **Journal Of Raman Spectroscopy**, v. 52, n. 7, p. 1346-1359, May 2021. DOI 10.1002/jrs.6129.
- ³² MERLINI, M.; GEMMI, M.; HANFLAND, M.; CRICHTON, W. High-pressure behavior of akermanite and gehlenite and phase stability of the normal structure in melilites. **American Mineralogist**, v. 94, n. 5-6, p. 704-709, 2009. DOI 10.2138/am.2009.3072.
- ³³ BINDI, L.; BONAZZI, P.; DUŁEK, M.; PETŘÍČEK, V.; CHAPUIS, G. Five-dimensional structure refinement of natural melilite, $(\text{Ca}_{1.89}\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{0.08}\text{K}_{0.02})(\text{Mg}_{0.92}\text{Al}_{0.08})(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_7$. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 57, n. 6, p. 739-746, 2001. DOI 10.1107/s0108768101014495.
- ³⁴ SCHAPER, A.K.; SCHOSNIG, M.; KUTOGLU, A.; TREUTMANN, W.; RAGER, H. Transition from the incommensurately modulated structure to the lock-in phase in $\text{Co}_2\text{Akermanite}$. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 57, n. 4, p. 443-448, Jul. 2001. DOI 10.1107/s0108768101006930.
- ³⁵ VENTURA, D. G. **Estudos por Difração de Raios X da Fase Incomensurável de Alta Temperatura do LiKSO_4** . 2003. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- ³⁶ Online Dictionary of Crystallography. **Incommensurate modulated structure**. International Union of Crystallography, 2017. Disponível em:

https://dictionary.iucr.org/Incommensurate_modulated_structure. Acesso em: 06 nov. 2023.

³⁷ SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, Sep. 1976. DOI 10.1107/s0567739476001551.

³⁸ MOHAMMADI, H.; ISAMAIL, Y.M.B.; SHARIFF, K.A. Microstructure evolution, grain growth kinetics and mechanical properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ bioceramics sintered at various temperatures. **Processing and Applications of Ceramics**, v. 15, n. 4, p. 357-365, oct. 2021. DOI 10.2298/PAC2104357M.

³⁹ TAVANGARIAN, F.; ZOLKO, C.A.; DAVAMI, K. Synthesis, characterization and formation mechanisms of nanocrystalline akermanite powder. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p 795-800, jan. 2021. DOI 10.1016/j.jmrt.2021.01.021.

⁴⁰ TAVANGARIAN, F.; ZOLKO, C.A.; FAHAMI, A.; FORGHANI, A.; HAYES, D. Facile synthesis and structural insight of nanostructure akermanite powder. **Ceramics International**, v. 45, p. 7871-7877, jan. 2019. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.01.097.

⁴¹ SAHU, I.P. Luminescence properties of violet-blue emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ phosphor prepared by solid state reaction method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 381-393, aug. 2016. DOI 10.1007/s10854-016-5534-x.

⁴² LAVAREV, A.N. **Vibrational Spectra and Structure of Silicates**. New York and London: Consultants Bureau. 1972.

⁴³ SAHU, I.P.; BISEN, D.P.; BRAHME, N. Luminescence properties of a green-emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by solid-state reaction method. **Luminescence**, v. 30, p. 1125-1132, feb. 2015. DOI 10.1002/bio.2869.

⁴⁴ WELLER, Mark; OVERTON, Tina; ROURKE, Jonathan; et al. **Química inorgânica**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2017.

⁴⁵ BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 295, p. 1-45, 2015.

⁴⁶ BÜNZLI, J.-C.G.. Luminescent Probes. In: BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R.. **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice**. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier, c. 7. p. 219-293, 1989.