

Estudo das Propriedades Luminescentes do Fósforo CdSiO₃ Dopado e co-Dopado com Metais de Transição (Mn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺)

C. M. Abreu; R. S. Silva; M. E. G. Valerio; Z. S. Macedo

Grupo de Materiais Cerâmico Avançado, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe,

49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

carolabreu.fisica@gmail.com

O Silicato de cádmio (CdSiO₃) é um fósforo de grande interesse técnico, que pode ser amplamente usado em áreas tais como indicação de segurança, sinalização de emergência e armazenamento óptico de dados. Neste trabalho, estudamos as propriedades fosforescentes do CdSiO₃ em amostras puras, dopadas com Mn²⁺, Ni²⁺ e Cr³⁺, e co-dopadas com (Mn²⁺, Cr³⁺) e (Mn²⁺, Ni²⁺). O CdSiO₃ foi sintetizado pelo método convencional de síntese de estado sólido, partindo de reagentes industriais de baixa pureza. Durante a etapa de síntese, foram testadas as condições de moagem, tempo e temperatura necessárias à formação da fase cristalina desejada. A formação da fase cristalina correspondente à estequiometria CdSiO₃ foi obtida após a segunda moagem e a segunda calcinação a 1000 °C por 8 h. As propriedades ópticas do pó sintetizado foram estudadas via medidas de fotoluminescência e radioluminescência. Os espectros de emissão das amostras pura, dopadas e co-dopadas apresentaram bandas principais de emissão em 496 e 593 nm. Acredita-se que a fosforescência do silicato de cádmio se deve a presença de vacâncias de cádmio presente na estrutura do material. A presença dos co-dopantes tem a função de promover transferências energéticas que aumentam o tempo de vida no estado excitado.

Palavras-chave: CdSiO₃, luminescência, fosforescência de longa duração

Cadmium silicate is a phosphor of high technological interest. This material can be widely used in areas such as safety indication, lighting in emergency and optical data storage. In this work, we have studied the phosphorescent properties of CdSiO₃ in pure state, doped with Mn²⁺, Ni²⁺ and Cr³⁺, and co-doped with (Mn²⁺, Cr³⁺) and (Mn²⁺, Ni²⁺). The powders were synthesized by a conventional solid-state method, using low-purity industrial reagents. During the synthesis, several parameters such as milling conditions, time and temperature of the calcinations, were tested to produce single crystalline phase CdSiO₃. The best conditions found for the calcinations were 1000 °C for 8 hours. The single crystalline phase CdSiO₃ was obtained after two milling and calcination stages. The optical properties of the synthesized powders were studied via photoluminescence and radioluminescence techniques. The emission spectra of the pure, doped and co-doped samples show broad emission bands near 496 and 593 nm. There are some evidence that the long-lasting phosphorescence of the cadmium silicate is due to the presence of cadmium vacancies. The presence of co-dopants has the function of promoting energy transfer that enhance the lifetime in the excited state.

Keywords: CdSiO₃, luminescence, long-lasting phosphorescence

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de fosforescência (ou *afterglow*) se refere à capacidade de um material emitir luz logo após a retirada da fonte de energia que excita este material, tais como luz ultravioleta, laser infravermelho, raios X ou algum outro método de excitação. Este prolongamento da emissão ocorre em temperatura ambiente e acontece devido à recombinação termoestimulada dos portadores de carga (elétrons e buracos) gerados pela excitação e que são armadilhados em certos sítios de defeitos [1-3]. Materiais que possuem fosforescência de longa duração são de grande interesse na área acadêmica e industrial devido ao grande potencial de aplicações em sinalizações de emergência, decoração de ambientes, armazenamento óptico de dados, cerâmicas luminosas, entre outras [2-7]. Dessa forma, muitos estudos foram realizados sobre o aperfeiçoamento das técnicas de síntese, propriedades fosforescentes e desenvolvimento de novos tipos de materiais com fosforescência de longa duração [1-9].

Por mais de um século, sulfetos fosforescentes tal como ZnS:Cu foram usados como fósforos de longa duração e amplamente estudados como redes hospedeiras luminescentes. Contudo, esses fósforos não são estáveis e brilhantes o suficiente para muitas aplicações. Por conta disso, radioisótopos foram adicionados a estes fósforos a fim de se obter um melhor desempenho, mas o seu uso foi restringido devido a considerações ambientais e de segurança [1, 8]. Na década passada,

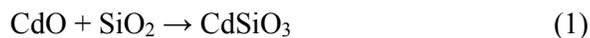
materiais fosforescentes a base de óxidos (especialmente silicatos e aluminatos) foram atraindo cada vez mais atenção no desenvolvimento de fósforos de longa duração devido a sua estrutura cristalina estável, alta estabilidade física e química, maior tempo luminescente e fácil preparação quando comparado aos fósforos de sulfetos [1, 7]. Em 1996 foram relatadas pela primeira vez as emissões no azul e no verde dos aluminatos alcalinos terrosos dopados com Eu^{2+} [9]. Atualmente, os fósforos de longa duração mais eficientes ainda estão baseados em aluminatos alcalinos terrosos, por exemplo, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Dy},\text{Eu}$ (verde), $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Nd},\text{Eu}$ (violeta) e $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Dy},\text{Eu}$ (azul). O brilho e o tempo de persistência da luminescência desses novos tipos de fósforos são 10 vezes maiores do que nos fósforos de sulfetos, permanecendo bem mais visível por um período de até 10 h após a excitação com UV ser removida e sem a adição de radioisótopos [1, 3, 5, 8].

Além dos íons de terras-raras, os íons de metais de transição também são bons candidatos para centros de emissão de fósforos. Entre os íons de metais de transição usados em materiais luminescentes, o manganês divalente (Mn^{2+}) é um importante ativador que tem sido bastante empregado em um determinado número de fósforos [2, 7, 8]. Recentemente, foi relatado o desenvolvimento do fósforo de longa duração $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ com emissão no laranja [8]. Neste trabalho, estudamos as propriedades luminescentes do CdSiO_3 dopado e co-dopado com metais de transição (Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}). A luminescência intrínseca do CdSiO_3 também é estudada em amostras puras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós cerâmicos de CdSiO_3 puro, dopado e co-dopado com metais de transição (Mn^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+}) foram preparados utilizando a rota de síntese de estado sólido, que consiste em uma reação em alta temperatura de precursores óxidos e que permite a produção de partículas micrométricas.

Em um moinho de bolas de zircônia, os reagentes iniciais de baixa pureza CdO e SiO_2 foram misturados com água destilada na proporção estequiométrica adequada para a formação do silicato de cádmio puro na composição CdSiO_3 , conforme a reação



Na produção dos pós dopados ($\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CdSiO}_3:\text{Ni}^{2+}$ e $\text{CdSiO}_3:\text{Cr}^{3+}$) e co-dopados ($\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$, Ni^{2+} e $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$, Cr^{3+}) foram acrescentadas pequenas quantidades de ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) substituindo o CdO .

Na dopagem, como se espera que os dopantes entrem na matriz substituindo o íon Cd^{2+} , foi utilizada uma concentração de 1 mol% dos dopantes. Já na co-dopagem a concentração usada foi de 0,5 mol% para cada co-dopante, totalizando 1 mol% de íons Cd^{2+} substituídos

Misturados os reagentes, uma primeira moagem do material foi realizada por um período de 72 h. Esse material foi secado a 200 °C em um forno e logo em seguida calcinado a 1000 °C por 8 h. Com essa primeira calcinação foi obtida uma fase majoritária do CdSiO_3 juntamente com uma fase minoritária de Cd_2SiO_4 . Portanto, uma nova moagem foi realizada com o intuito de eliminar essa fase indesejada de Cd_2SiO_4 , só que agora por um período de 24 h. Após uma nova secagem o pó foi calcinado pela segunda vez a 1000 °C por 8 h. Dessa forma foi obtido o pó cerâmico com fase única de CdSiO_3 .

A estrutura cristalina de todos os pós foi inspecionada por medidas de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, usando radiação $\text{CuK}\alpha$, em modo de varredura contínua, no intervalo de 5 ° a 80 ° e com taxa de varredura de 2 °/min. Para verificar a olho nu a emissão do material, as amostras passaram por um teste de fosforescência na luz UV.

Na etapa de caracterização óptica foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) e radioluminescência de todas as amostras. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofluorímetro ISS, modelo PC1, à temperatura ambiente, varrendo o espectro de emissão do

material pela variação da excitação de 200 a 300 nm. As medidas de radioluminescência foram feitas utilizando como fonte de radiação os raios X gerados no mesmo difratômetro usado nas medidas de difração de raios X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração obtidos das amostras produzidas de CdSiO_3 são apresentados na Figura 1, juntamente com as referências n° 350810 e n° 270062 do banco de dados cristalográficos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Swarthmores, USA).

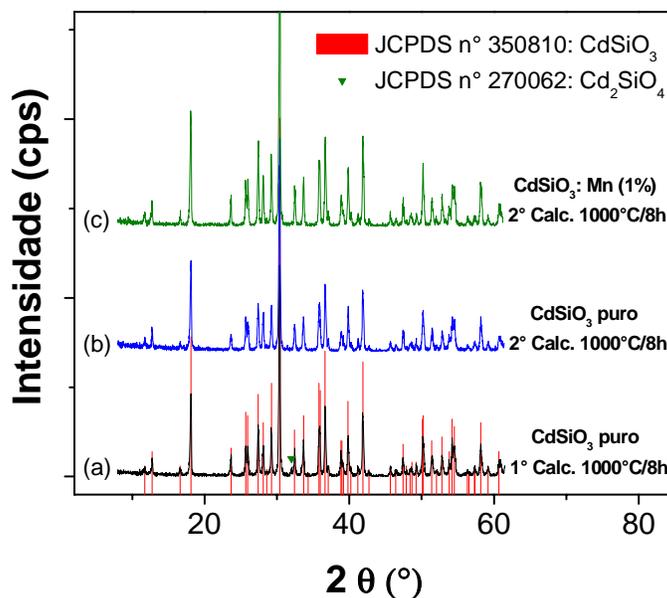


Figura 1: Padrões de difração das amostras puras (primeira e segunda calcinação) e dopadas com Mn^{2+} , comparados às fichas cristalográficas JCPDS das fases CdSiO_3 e Cd_2SiO_4 .

Como pode ser visto na Figura 1, o difratograma (a) representa o pó puro calcinado uma única vez a 1000 °C por 8 h. Neste difratograma, temos a presença da fase majoritária de CdSiO_3 juntamente com uma pequena fase minoritária de Cd_2SiO_4 que pode ser melhor visualizada na Figura 2. Essa fase espúria de Cd_2SiO_4 somente foi eliminada após a segunda moagem e a segunda calcinação do material, como podemos visualizar no difratograma (b) (vide Figura 1), obtendo a fase única do CdSiO_3 . Para a amostra dopada com Mn^{2+} e calcinada duas vezes a 1000 °C por 8 h (difratograma (c) na Figura 1) observa-se que a presença do dopante em quantidades pequenas não altera a estrutura cristalina do material. Esse comportamento também foi observado para as amostras dopadas com Ni^{2+} e Cr^{3+} e também para as amostras co-dopadas com $\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$.

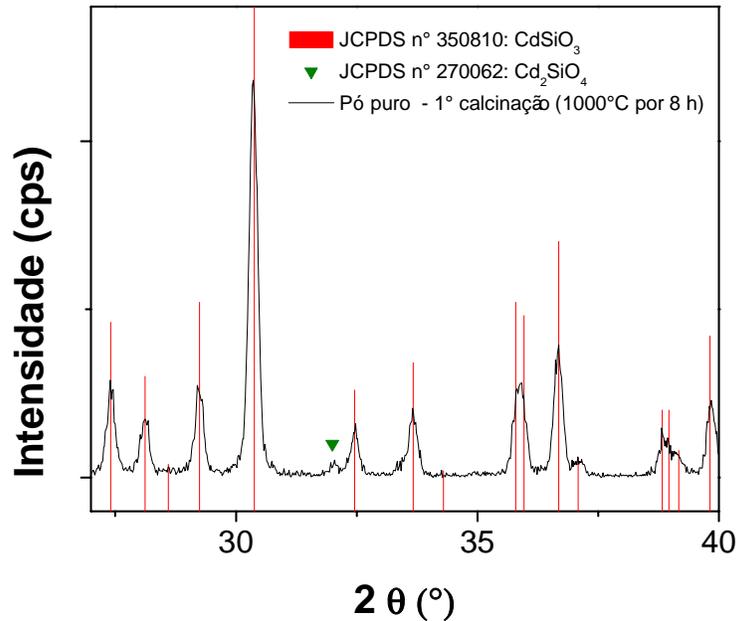


Figura 2: Padrão de difração da primeira calcinação da amostra pura, comparado às fichas cristalográficas JCPDS das fases CdSiO₃ e Cd₂SiO₄.

A Figura 3 mostra o mapeamento da fotoluminescência em função do comprimento de onda da excitação e do comprimento de onda da emissão das amostras pura, dopadas e co-dopadas quando o material foi excitado de 200 a 300 nm. As amostras pura, dopadas com Mn²⁺ e Cr³⁺ e co-dopada com Mn²⁺/Cr³⁺ apresentaram as principais emissões quando excitadas em 220 nm. Na amostra pura as principais emissões foram em 496 e 591 nm, enquanto que a amostra dopada com Mn²⁺ apresentou emissão principal em 595 nm. Para a amostra dopada com Cr³⁺ a emissão principal ocorreu em 591 nm. Já a amostra co-dopada com Mn²⁺/Cr³⁺ a emissão ocorreu em 593 nm.

A amostra dopada com Ni²⁺ apresentou emissões principais em 496 e 591 nm quando se encontrou sob excitação em 200 nm. Já na amostra co-dopada com Mn²⁺/Ni²⁺ a principal emissão ocorreu em 591 nm quando excitada em 230 nm.

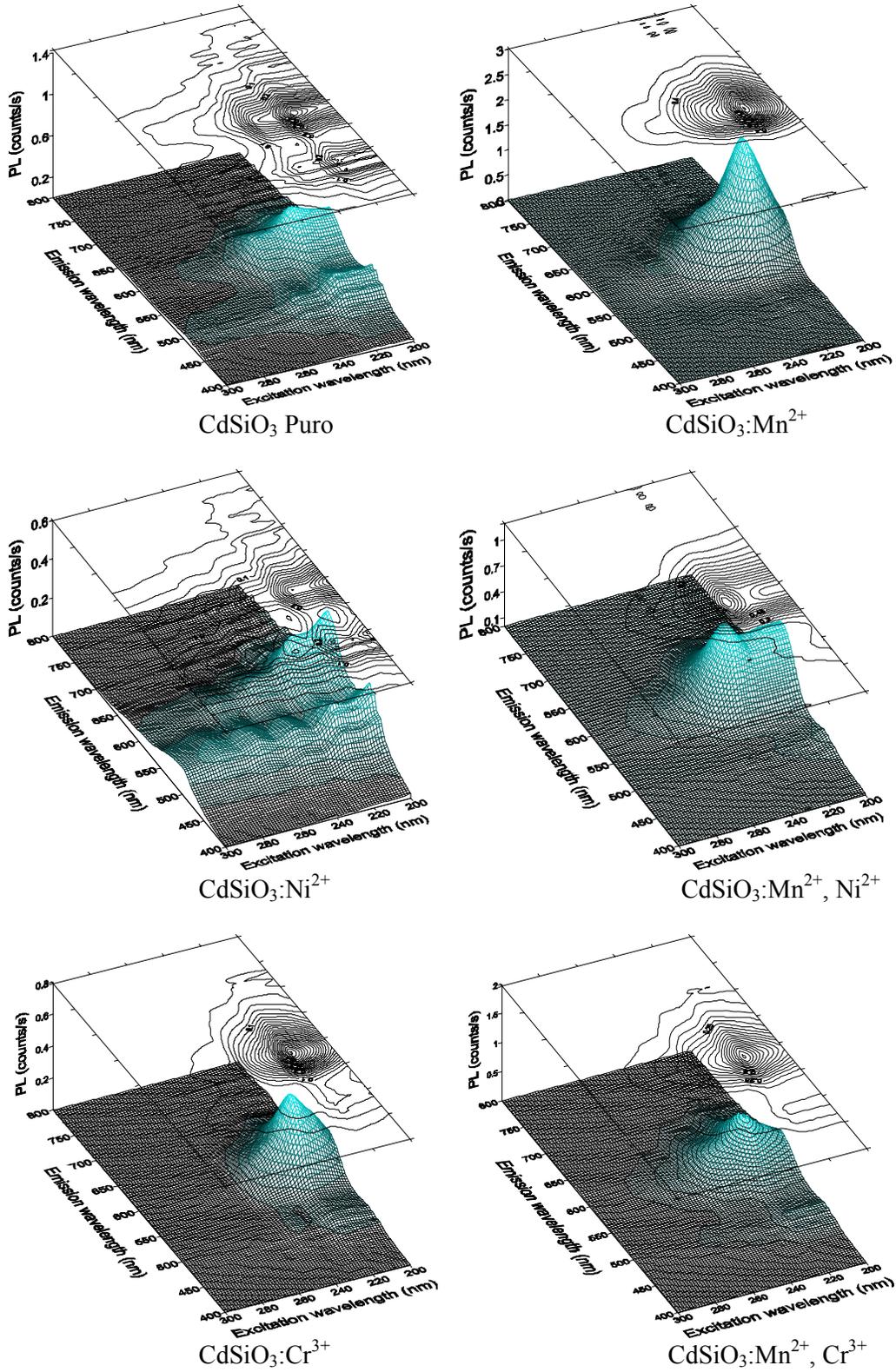


Figura 3: Espectros de fotoluminescência em função do comprimento de onda da excitação e do comprimento de onda da emissão das amostras pura, dopadas e co-dopadas com metais de transição varrendo a excitação de 200 a 300 nm.

A Figura 4 mostra uma comparação entre as PLs de todas as amostras de CdSiO_3 quando excitadas nos comprimentos de onda de maior eficiência luminescente. Esses espectros de PL tornam possível a visualização das emissões em 496 nm exibidas por todas as amostras, mas que não são tão visíveis nos espectros de PL da Figura 3 devido a suas baixas intensidades. A emissão em torno de 593 nm também ocorreu em todas as amostras. Portanto, essas emissões em 496 e 593 nm são emissões características da matriz do silicato de cádmio. A presença do dopante altera a intensidade luminescente e o tempo de vida do material. Já a presença dos co-dopantes tem como função promover transferências energéticas que aumentam o tempo de vida no estado excitado. As amostras que possuíam o íon Mn^{2+} em sua estrutura apresentaram uma maior intensidade luminescente. A amostra que apresentou uma menor eficiência luminosa foi a dopada com Ni^{2+} .

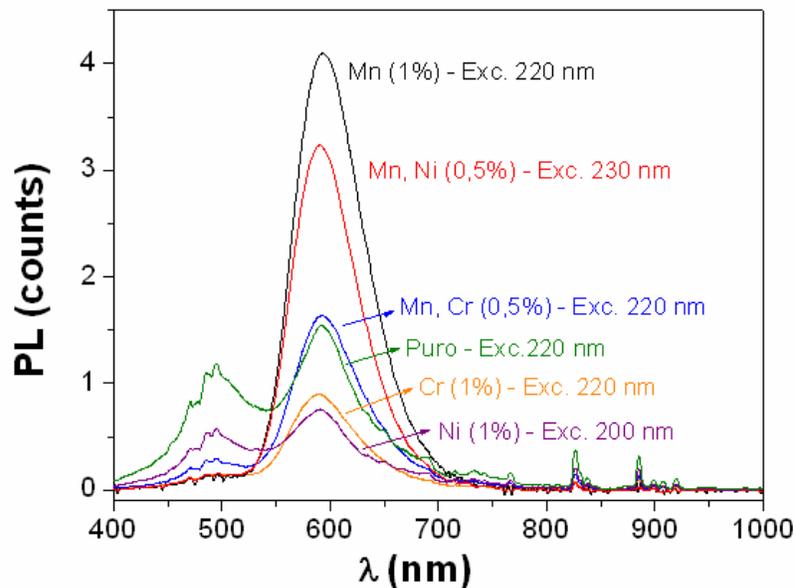


Figura 4: Espectros de emissão das amostras pura, dopadas e co-dopadas com metais de transição excitadas nos comprimentos de ondas de maior eficiência luminescente

As medidas de radioluminescência foram feitas utilizando como fonte de radiação os raios X. A Figura 5 mostra o espectro de radioluminescência de todas as amostras de CdSiO_3 com suas principais emissões. Como já era de se esperar, o espectro radioluminescente se comportou da mesma forma que o espectro fotoluminescente. As principais emissões também ocorrem em torno de 593 nm. Neste caso, a emissão em 496 nm não foi visualizada por conta da baixa intensidade do pico. Em termos de intensidade luminescente, as amostras se comportaram da mesma forma que para a fotoluminescência.

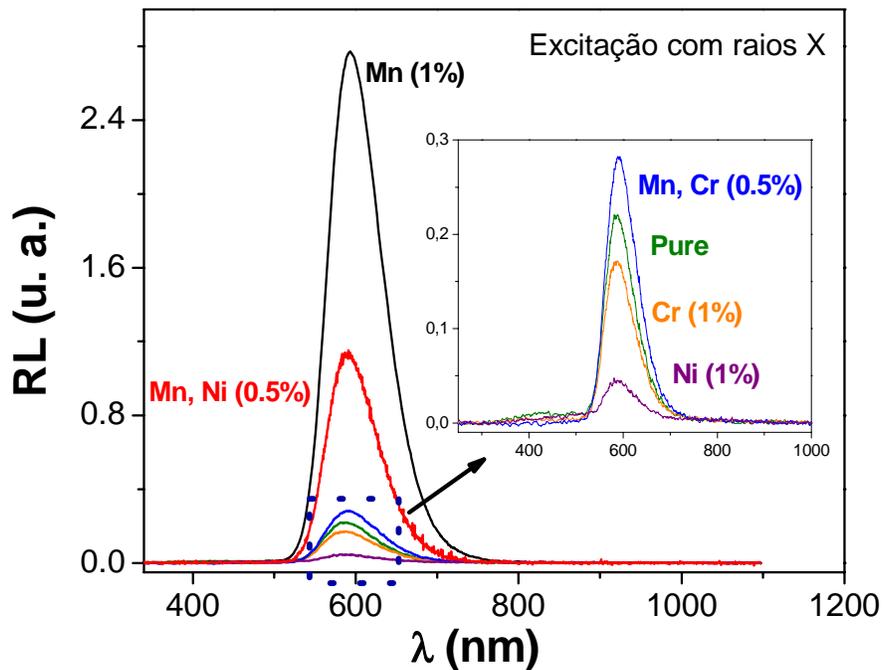


Figura 5: Espectro de radioluminescência das amostras pura, dopadas e co-dopadas com metais de transição usando os raios X como fonte de excitação.

Nas Figuras 6 e 7 temos fotografias que foram tiradas durante as medidas de fotoluminescência das amostras pura e dopada com Mn^{2+} , respectivamente. Quando não recebe excitação (6-a e 7-a), o pó se apresenta de cor branca em ambos os casos. A cor azul na Figura (6-b) e (6-c) ocorreu quando a amostra foi excitada em 220 nm que corresponde ao comprimento de onda na qual ocorre a maior eficiência luminescente. Essa emissão em azul está associada ao pico em 496 nm.

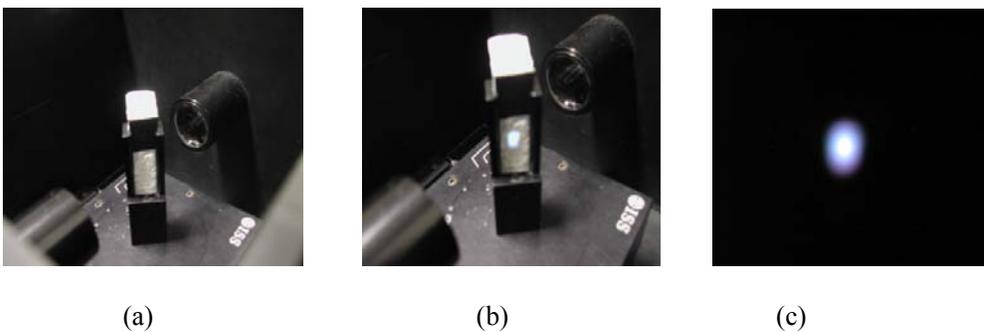


Figura 6: Fotografias durante as medidas de fotoluminescência da amostra pura. A figura (a) é o pó sem receber excitação e as figuras (b) e (c) mostra o pó sendo excitado em seu comprimento de maior eficiência luminescente, emitindo na cor azul

Na amostra dopada com Mn^{2+} a emissão ocorreu no laranja como podemos visualizar na Figura (7-b) e (7-c) quando a amostra foi excitada em 220 nm. Essa emissão no laranja está associada ao pico em 593 nm.

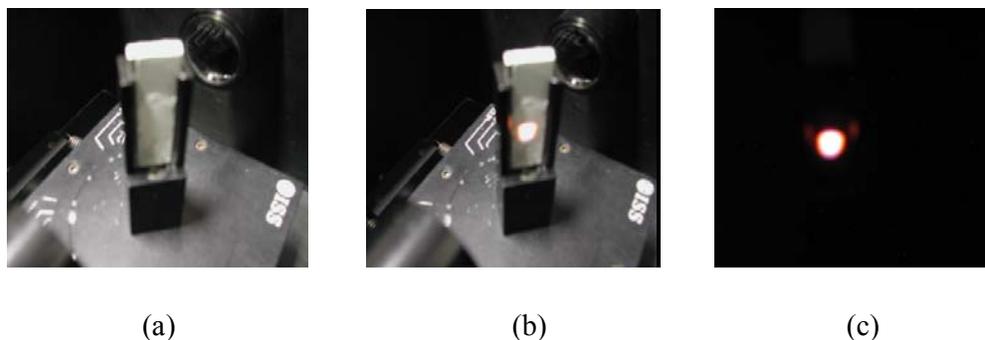


Figura 7: Fotografias durante as medidas de fotoluminescência da amostra dopada com Mn^{2+} . (a) pó sem receber excitação e as figuras, (b) e (c) pó sendo excitado em seu comprimento de maior eficiência luminescente, emitindo na cor laranja

4. CONCLUSÃO

Os padrões de difração dos pós calcinados apresentaram fase cristalina única do $CdSiO_3$ após uma segunda moagem e uma segunda calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h. Os espectros de fotoluminescência apresentaram bandas principais de emissão em 496 e 593 nm. Os espectros de radioluminescência excitados com raios X apresentaram comportamento similar aos espectros de fotoluminescência. As amostras que possuíam o íon Mn^{2+} em sua estrutura apresentaram uma maior intensidade luminescente. A amostra que apresentou uma menor eficiência luminosa foi a dopada com Ni^{2+} .

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FAPITEC, FINEP e Escurial pelo apoio financeiro.

- LIU, Y.; KUANG, J.; LEI, B.; SHI, C. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors. *J. Mater. Chem.* 15: 4025-4031 (2005).
- KUANG, J.; LIU, Y.; LEI, B. Effect of RE^{3+} as a co-dopant in long-lasting phosphorescence $CdSiO_3:Mn^{2+}$ (RE = Y, La, Gd, Lu). *J. Lumin.* 118: 33-38 (2006).
- LIU, Y.; LEI, B.; SHI, C. Luminescent properties of a white afterglow phosphor $CdSiO_3:Dy^{3+}$. *Chem. Mater.* 17: 2108-2113 (2005).
- KUANG, J.; LIU, Y. Trapping effects in $CdSiO_3:In^{3+}$ long afterglow phosphor. *Chin. Phys. Lett.* 23: 204-206 (2006).
- LEI, B.; LIU, Y.; LIU, J.; YE, Z.; SHI, C. Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm^{3+} -doped $CdSiO_3$. *J. Solid State Chem.* 177: 1333-1337 (2004).
- KUANG, J.; LIU, Y. Observation of energy transfer from host to rare earth ions in Pr^{3+} -doped $CdSiO_3$ long-lasting phosphor. *Chem. Phys. Lett.* 424: 58-62 (2006).
- CHE, G.; LIU, C.; LI, X.; XU, Z.; LIU, Y.; WANG, H. Luminescence properties of a new Mn^{2+} -activated red long-afterglow phosphor. *J. Phys. and Chem. of Solids* 69: 2091-2095 (2008).
- LEI, B.; LIU, Y.; YE, Z.; SHI, C. Luminescence properties of $CdSiO_3:Mn^{2+}$ phosphor. *J. Lumin.* 109: 215-219 (2004).
- MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N.; MURAYAMA, Y. A new long phosphorescence phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *J. Electrochem. Society* 143: 2670-2673 (1996).