



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

**AÇÃO DO ÍON DE  $\text{Ce}^{3+}$  NA LUMINESCÊNCIA DO  
 $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}$**

**JOSÉ HENRIQUE MONTEIRO DE AZEVEDO**

São Cristóvão, 2022

JOSÉ HENRIQUE MONTEIRO DE AZEVEDO

AÇÃO DO ÍON DE  $\text{Ce}^{3+}$  NA LUMINESCÊNCIA DO  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}$

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

**Orientador: Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valério**  
**Coorientador: Dr. Adriano Borges Andrade**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DEFENDIDA POR JOSÉ HENRIQUE MONTEIRO DE AZEVEDO E ORIENTADA PELO PROF. DR. MARIO ERNESTO GIROLDO VALÉRIO.

São Cristóvão  
2022


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Programa de Pós-Graduação em Física

“Ação do íon de  $Ce^{3+}$  na luminescência do  
 $LiLaP_4O_{12} : Bi$ ”


por

José Henrique Monteiro de Azevedo


Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e dois de fevereiro do ano dois mil e vinte e dois perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Documento assinado digitalmente  
 Mario Ernesto Giroldo Valerio  
Data: 28/02/2022 09:24:45-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio  
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente  
 MARCOS VINICIUS DOS SANTOS REZENDE  
Data: 01/03/2022 12:48:15-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende  
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente  
 JOSE OSMAN DOS SANTOS  
Data: 02/03/2022 08:06:00-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. José Osman dos Santos  
(IFS)

*For me, it is far better to grasp the Universe as it really is than to persist in delusion, however satisfying and reassuring.*

(Carl Sagan)

# Resumo

O fosfato de lítio e lantânio ( $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ ) é um material com estrutura cristalina que possui características desejáveis na aplicação como material luminescente. Apesar de haver estudos que analisam as propriedades do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopado com os íons de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  separadamente, ainda não se sabe como é o mecanismo de interação desses dois íons juntos nessa estrutura, e como são as propriedades de emissão. Há relatos de que, em algumas estruturas, o  $\text{Ce}^{3+}$  pode transferir elétrons para o íon de  $\text{Bi}^{3+}$ , indicando uma possível potencialização da emissão relacionada ao íon de  $\text{Bi}^{3+}$ . Além disso, em algumas estruturas do tipo fosfato dopadas com  $\text{Bi}^{3+}$ , já foi observado que os raios X podem induzir a redução do  $\text{Bi}^{3+}$  para  $\text{Bi}^{2+}$  sob excitação, dando origem a emissão na região do vermelho. Portanto, neste trabalho, foram estudadas as propriedades de emissão do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopada e codopada com íons de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , a fim de identificar o mecanismo de interação entre os íons e a possibilidade de potencialização na luminescência do bismuto por conta da codopagem com  $\text{Ce}^{3+}$ . Para caracterizar a estrutura das amostras, foi utilizada a técnica de difração de raios X, que confirmou a formação da fase cristalina como sendo a majoritária. A técnica de fotoluminescência (PL) possibilitou a identificação dos espectros de emissão e excitação característicos para ambos íons,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , além de sugerir, com base no espectro de excitação, um processo de transferência de elétrons do  $\text{Ce}^{3+}$  para o nível relacionado à emissão do  $\text{Bi}^{3+}$ . A técnica de radioluminescência (RL) foi utilizada para analisar a capacidade de conversão da energia dos raios X em luz. Os espectros de RL apresentaram uma nova região de emissão, além da relacionada ao  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , centrada em 650 nm, referente à emissão do íon de  $\text{Bi}^{2+}$ , que cresce em intensidade conforme a concentração de cério aumenta, enquanto a intensidade relacionada ao  $\text{Bi}^{3+}$  diminui. Para analisar efeitos secundários gerados ao expor as amostras aos raios X, a técnica de termoluminescência (TL) foi utilizada. Nas amostras codopadas com cério e bismuto, com a concentração de cério acima de 0,5%, o íon de  $\text{Ce}^{3+}$  parece atuar como centro de recombinação. O modelo HRBE foi aplicado a fim de estimar as posições dos níveis de energia dos íons dopantes na estrutura de bandas. O nível 4f, do íon de  $\text{Ce}^{3+}$ , foi estimado em 1,2 eV abaixo da banda de condução, valor similar ao obtido para a energia de ativação do principal pico TL.

# Abstract

Lithium lanthanum phosphate ( $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ ) is a material with a crystalline structure that has desired characteristics that make it useful in the application as a luminescent material. Although there are studies that analyze properties of  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  doped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  ions separately, it is still not known how the mechanism of interaction between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  works in  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  and what is emission properties behavior. There are reports that, in some structures,  $\text{Ce}^{3+}$  can transfer electrons to  $\text{Bi}^{3+}$  ion, indicating a possible increase of  $\text{Bi}^{3+}$ -related emission yield. Furthermore, in some phosphate structures doped with  $\text{Bi}^{3+}$ , it has already been observed that X-rays can induce red emission related to the  $\text{Bi}^{3+}$  reduction to  $\text{Bi}^{2+}$  due to the interaction of X-rays. Therefore, in this work, the emission properties of the  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  doped and codoped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  ions were studied to identify the mechanism of interaction between the ions and the possibility of potentiation in the bismuth luminescence of due to  $\text{Ce}^{3+}$  codoping. The structural characterization was done through X-ray diffraction, which confirmed the formation of  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  as the majority phase. Using photoluminescence (PL) measurements, was possible to identify the characteristic emission and excitation spectra for both ions,  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$ , in addition, based on excitation spectrum, a process of electron transference from  $\text{Ce}^{3+}$  to the  $\text{Bi}^{3+}$ . Radioluminescence (RL) was used to analyze the ability to convert X-ray into light. The RL spectra showed a new emission region, in addition to the one related to  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$ , centered at 650 nm, related to  $\text{Bi}^{2+}$  emission, which increases in intensity as the concentration of cerium increases, while that of  $\text{Bi}^{3+}$  decreases. To analyze the secondary effects due to the sample exposure to X rays, the thermoluminescence (TL) technique was used. In samples codoped with cerium and bismuth, for cerium concentration above 0.5%, the  $\text{Ce}^{3+}$  ion seems to act as a recombination center. The HRBE model was applied to estimate the positions of the energy levels of the dopant ions in the  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  band structure. The 4f level for  $\text{Ce}^{3+}$  was estimated to be 1.2 eV below the conduction band, similar to the energy values obtained by TL for the main peak.

# Lista de Figuras

3.1	No gráfico à direita há os níveis de energia em função da distância entre os átomos. Quando os átomos estão bem separados, os níveis relacionados a cada átomo são bem separados. Entretanto, quando a distância de separação diminui, os estados de energia se sobrepõem, criando estados contínuos de energia, as bandas. Adaptado de (ELECTRONIC..., s.d.) .	16
3.2	Alguns mecanismos de luminescência possíveis em estruturas cristalinas (PELTON, 2019) . . . . .	21
3.3	Esquematização do processo de conversão dos fótons de raios X em emissão de luz com energia mais baixa . . . . .	23
3.4	Modelo simples de dois níveis para a termoluminescência . . . . .	24
3.5	Estrutura do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . . . . .	27
4.1	Esquematização do processo de produção das amostras . . . . .	29
4.2	Ilustração do processo de interferência construtiva entre as ondas de raios X difratadas pelos planos cristalinos de uma estrutura. A interferência construtiva só ocorrerá quando as ondas estiverem na mesma fase (LIMA SOUSA, 2018). . . . .	30
4.3	Esquema do funcionamento de um acelerador de partículas responsável pela produção de luz síncrotron. O acelerador linear, responsável pela aceleração dos elétrons, é acoplado ao anel menor, onde os elétrons vão ganhar energia suficiente para ir pro anel maior. chegando ao anel maior, os elétrons têm suas trajetórias modificadas por ímãs e em cada ponto de mudança há uma estação experimental (SÍNCROTRON..., s.d.).	31
4.4	Esquema da linha de luz TGM. Os dipolos magnéticos (i) defletem os elétrons com altas velocidades o que gera a radiação síncrotron que segue para um espelho primário focalizador (ii) passando pela proteção de concreto (iii) e atingindo a grade de difração do monocromador (iv) e depois passa por outro espelho focalizador (v) até chegar à câmara experimental. Adaptado de (LINHA..., s.d.) . . . . .	32
4.5	Esquema experimental da obtenção do espectro de radioluminescência. O tubo de raios X emite os fótons de raios X que vão interagir com a amostra. Por conta da interação, a amostra emite luz que é captada com uma fibra óptica e o sinal é convertido num espectrômetro. Por fim o sinal é convertido num espectro de intensidade de luz emitida em função dos comprimentos de onda. . . . .	33

4.6	Esquema experimental das curvas de termoluminescência. Após irradiada com raios X, a amostra é colocada no porta amostras e com um sistema de aquecimento a temperatura dela é aumentada num intervalo entre 25 e 400 °C. A cada temperatura, o sinal de luz emitido é detectado pela fotomultiplicadora e com a ajuda de um amplificador esse sinal é convertido e usado na criação dos espectros de intensidade de luz emitida em função da temperatura aplicada. O sistema de resfriamento é acionado após o fim de uma medida para que o processo possa ser repetido com outra amostra. . . . .	34
5.1	Padrões de difração para as amostras do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas e codopadas com 2%Ce, 2%Bi, 2%Bi 2%Ce, 2%Bi 1%Ce e 2%Bi 0,5%Ce. O padrão utilizado para comparação da fase do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ foi obtido no programa <i>Match!</i> com número 00-035-254. Já a fase do $\text{LaP}_3\text{O}_9$ utilizada para comparação, possui o número 00-084-1635. . . . .	37
5.2	Espectros 3D das amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas com: (a) 2%Ce e (b) 2%Bi e codopadas com: (c) 2%Ce e 2%Bi, (d) 1%Ce e 2%Bi e (e) 0,5%Ce e 2%Bi. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos simultaneamente. O eixo x representa o eixo dos comprimentos de onda de emissão, o y das energias de excitação e o z a intensidade. Note que para cada energia de excitação há um espectro em comprimentos de onda de emissão. . . . .	38
5.3	Espectros de emissão para as amostras do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas e codopadas com (a) 2%Ce, (b) 2%Bi e (c) 2%Ce, 2%Bi . . . . .	39
5.4	Comparação dos espectros de excitação das amostras dopadas com a amostra codopada para evidenciar a modificação nos espectros causadas na codopagem. A Figura 5.4 (a) é a comparação com a amostra dopada com cério e a codopada monitorando a emissão em 315 nm (referente ao íon de cério) e a Figura 5.4 (b) é a comparação da amostra dopada com bismuto e a codopada monitorando a emissão em 447 nm (referente ao íon de bismuto) . . . . .	40
5.5	Espectros de radioluminescência da amostra dopada com 2%Ce e da codopada com 2%Bi e 2%Ce. . . . .	41
5.6	(a) Espectros de radioluminescência das amostras que possuem bismuto. (b) Diagrama de coordenadas cromáticas CIE obtido a partir dos espectros de RL para todas as amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas e codopadas . . . . .	42
5.7	Espectros de fotoluminescência monitorados na região de emissão relacionada ao bismuto na matriz do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Os espectros foram adquiridos após uma interação das amostras com raios X por 2 minutos. . . . .	43
5.8	Curvas de termoluminescência para as amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas e codopadas com cério e bismuto. . . . .	44
5.9	Contribuição dos comprimentos de onda de emissão relacionados aos íons de cério e bismuto nos picos de termoluminescência das amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas e codopadas com 2%Bi (a), 2%Ce (b), 2%Bi 2%Ce (c), 2%Bi 1%Ce (d) e 2%Bi 0,5%Ce. O filtro óptico HA-30 permite a detecção de fótons no intervalo entre 300 e 800 nm; o U-340, entre 270 e 380 nm; o KV-389, maiores que 380 nm; o KV-550, maiores que 530 nm. . . . .	45

5.10	Efeito da variação da dose de raios X depositada nas amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopada com (a) bismuto e (b) cério . . . . .	47
5.11	Gráfico de $T_m$ vs $T_{stop}$ para a mostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopada com $\text{Bi}^{3+}$ (a) e com $\text{Ce}^{3+}$ (b) . . . . .	48
5.12	Ajuste teórico para amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopadas e codopadas. A obtenção dos parâmetros foi feita utilizando o programa <i>GlowFit</i> (PU-CHALSKA; BILSKI, 2006) . . . . .	50
5.13	Diagrama dos níveis de energia dos estados 4d e 5d dos íons lantanídeos bi e trivalentes na estrutura do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . . . . .	52
6.1	Possível modelo para interpretação dos processos que dão origem a emissão de luz na matriz do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ após interação com raios X. . . . .	57
6.2	Efeito da variação da dose de raios X depositada na amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopada com 2% de bismuto e 2% de cério . . . . .	65
6.3	Efeito da variação da dose de raios X depositada na amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopada com 2% de bismuto e 1% de cério . . . . .	66
6.4	Efeito da variação da dose de raios X depositada na amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopada com 2% de bismuto e 0,5% de cério . . . . .	66

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>14</b>
2.1	Objetivo geral . . . . .	14
2.2	Etapas para alcançar o objetivo . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Fundamentação teórica</b>	<b>15</b>
3.1	Propriedades de emissão de um sólido . . . . .	15
3.2	Posição dos níveis de energia na estrutura de bandas . . . . .	17
3.3	Luminescência . . . . .	20
3.3.1	Fotoluminescência . . . . .	22
3.3.2	Radioluminescência . . . . .	22
3.3.3	Termoluminescência . . . . .	23
3.4	Centros de defeitos . . . . .	26
3.5	A matriz do tetrafosfato de lítio e lantânio . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>28</b>
4.1	Síntese . . . . .	28
4.2	Difração de raios X . . . . .	29
4.3	Fotoluminescência . . . . .	31
4.4	Radioluminescência . . . . .	32
4.5	Termoluminescência . . . . .	33
4.5.1	Método de aquecimento parciais . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>36</b>
5.1	Difração de Raios X . . . . .	36
5.2	Fotoluminescência . . . . .	37
5.3	Radioluminescência . . . . .	41
5.3.1	PL após irradiação com raios X . . . . .	42
5.4	Termoluminescência . . . . .	43
5.4.1	Aquecimentos parciais . . . . .	47
5.4.2	Ajuste das curvas TL . . . . .	49
5.5	Diagrama níveis de energia . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Discussão</b>	<b>53</b>
	<b>Conclusões</b>	<b>58</b>
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>60</b>



# Capítulo 1

## Introdução

Cintiladores, materiais usados na detecção de radiação ionizante, precisam atender a determinadas características para que possam ser aplicados de forma eficiente. Como a detecção é feita convertendo a energia de fótons ou partículas carregadas em luz — geralmente na região UV e visível do espectro —, uma dessas características é o rendimento de luz. Em geral, um maior o rendimento de luz, significa uma melhor conversão da radiação ionizante pelo cintilador. Porém, a depender da aplicação, outras características como tempo de decaimento e resistência ao dano de radiação devem ser levadas em consideração (PAUL LECOQ, 2017). Além disso, a correspondência entre os comprimentos de onda emitidos pelo cintilador, após a interação com radiação ionizante, e a máxima eficiência do sistema de detecção também é um fator importante na hora de escolher um material cintilador.

A detecção da luz emitida por um cintilador é comumente feita com tubos de fotomultiplicadoras (PMTs) que possuem sensibilidade de detecção na região visível do espectro — em geral no intervalo entre 400 e 500 nm. Outra forma de fazer a detecção é utilizando fotodiodos à base de silício, algumas vantagens, em relação às PMTs, são baixo custo, tamanho compacto e maior eficiência quântica (YANAGIDA, 2013). Mas, a eficiência máxima de detecção ocorre entre 500 e 800 nm, ou seja, é preciso materiais cintiladores que possuam emissão na região vermelha do espectro eletromagnético para se ter um melhor aproveitamento do sistema de detecção baseado em fotodiodos de silício (YANAGIDA, 2013).

Um dos íons dopantes que possui emissão no vermelho é o íon de bismuto na valência 2+ ( $\text{Bi}^{2+}$ ). Entretanto, o  $\text{Bi}^{2+}$  é difícil de se estabilizar em várias estrutu-

ras cristalinas (AWATER; NIEMEIJER-BERGHUIJS; DORENBOS, 2017). Contudo, há relatos na literatura de que é possível induzir uma mudança de valência de  $\text{Bi}^{3+}$ , que é mais estável, para  $\text{Bi}^{2+}$ , através da interação de raios X com matrizes de materiais fosfatos dopadas com íons de  $\text{Bi}^{3+}$  (AWATER; DORENBOS, 2016). O comportamento da emissão relacionada ao íon de  $\text{Bi}^{3+}$  varia em diferentes matrizes de fosfatos. Nos fosfatos de  $\text{YPO}_4\text{:Bi}$  e  $\text{LuPO}_4\text{:Bi}$ , há duas bandas de emissão, uma com máximo em torno de 240 nm e outra em torno de 335 nm (KRASNIKOV et al., 2020), a primeira é relacionada com as transições entre os níveis de energia do íon de  $\text{Bi}^{3+}$ , enquanto a segunda, possivelmente, está relacionada ao decaimento de éxciton em torno do íon de  $\text{Bi}^{3+}$  (KRASNIKOV et al., 2020). Da mesma forma, na matriz do  $\text{LaPO}_4\text{:Bi}$ , a emissão observada pode ser relacionada com o decaimento do éxciton em torno do  $\text{Bi}^{3+}$  (KRASNIKOV et al., 2020).

No  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopado com bismuto, a emissão observada ocorre por conta do decaimento do éxciton em volta do íon de  $\text{Bi}^{3+}$ . Não há emissões relacionadas com as transições entre os níveis de energia do próprio  $\text{Bi}^{3+}$  porque seus estados excitados estão dentro da banda de condução (BABIN et al., 2016). Dessa forma, o espectro de emissão é composto apenas por comprimentos de onda na região visível do espectro. Apesar da emissão de éxciton ter sido identificada, a emissão do  $\text{Bi}^{2+}$  resultado da conversão de  $\text{Bi}^{3+}$  em  $\text{Bi}^{2+}$  induzida por raios X ainda não foi observada para esta matriz. Além disso, em compostos que além do  $\text{Bi}^{3+}$  também há a presença de  $\text{Ce}^{3+}$ , há a possibilidade de ocorrer um processo de transferência de elétrons do estado excitado 5d do  $\text{Ce}^{3+}$  para o íon de bismuto (AWATER; DORENBOS, 2017). Isso indica uma possibilidade de aumentar a intensidade de emissão relacionada ao íon de bismuto. Entretanto, ainda não há evidências desse processo na matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Portanto, propomos um estudo da influência do íon de cério nas propriedades de emissão do bismuto na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Para isso, utilizamos as técnicas de fotoluminescência, radioluminescência e termoluminescência. Os dados obtidos com as análises foram utilizados para propor um mecanismo pelo qual ocorre a interação entre os dois íon nessa estrutura.

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

Analisar a influência do íon  $\text{Ce}^{3+}$  nas propriedades de emissão de luz induzidas por raios X na amostra de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}$ . Observando se é possível aumentar a intensidade do sinal por conta da interação entre os dois íons dopantes presentes na estrutura.

### 2.2 Etapas para alcançar o objetivo

- Sintetizar as amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  utilizando a rota Sol-Gel modificada por Álcool Polivinílico (PVA)
- Obter os espectros de emissão e excitação das amostras dopadas e codopadas a partir da técnica de fotoluminescência (PL)
- Obter os espectros de radioluminescência (RL) das amostras dopadas e codopadas
- Utilizar os dados espectroscópicos para construir o modelo de níveis de energia dos íons dopantes na estrutura
- Analisar o comportamento dos níveis de armadilha presentes na estrutura através da técnica de termoluminescência (TL)

# Capítulo 3

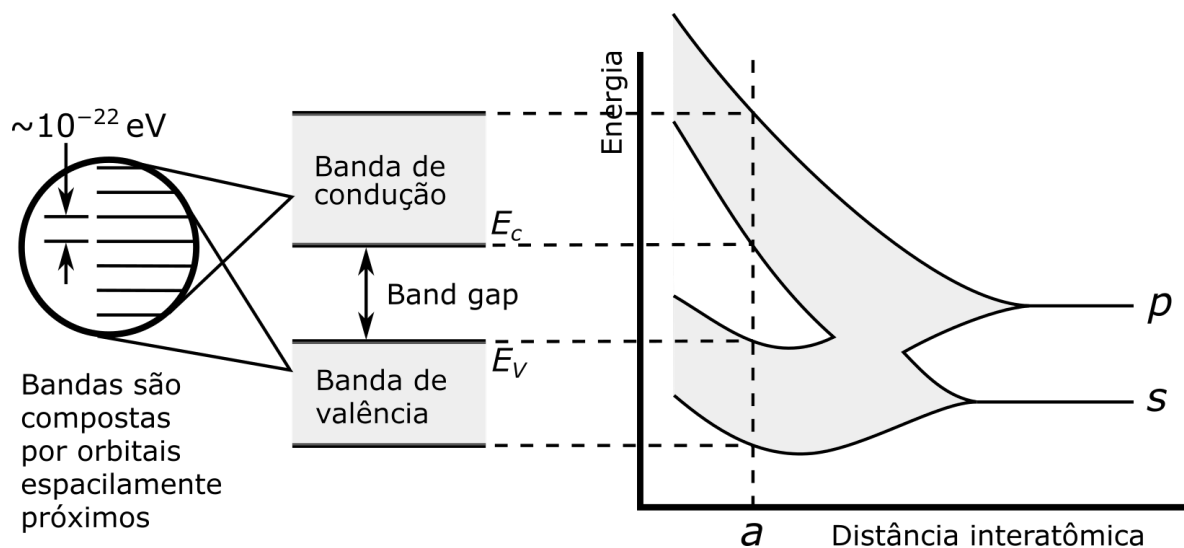
## Fundamentação teórica

### 3.1 Propriedades de emissão de um sólido

A emissão de luz por um material, após uma interação com radiação de maior energia, depende de alguns fatores. A fonte de radiação e a estrutura cristalina do material são dois fatores importantes. No que diz respeito à fonte, a energia da radiação e o tipo (radiação corpuscular ou eletromagnética) são características que determinam como o material vai emitir luz. O tipo da radiação vai influenciar na maneira que a radiação interage com a estrutura e, conseqüentemente, como transfere a energia para a rede. Já a energia precisa ser suficiente para induzir, de forma eficiente, transições de elétrons entre os níveis de energia, que participam no processo de emissão de luz, (BLASSE; GRABMAIER, 2012). Aqui é que entra o papel da estrutura cristalina, porque a forma com que os níveis de energia estão dispostos na estrutura de bandas depende das características da estrutura (ASHCROFT et al., 1976). E, como as propriedades da luz emitida dependem das transições eletrônicas entre os níveis de energia, as propriedades também são afetadas pelas características da estrutura.

Uma estrutura cristalina é composta por vários íons distribuídos de forma regular e periódica (ASHCROFT et al., 1976). Assim, as propriedades dos sólidos cristalinos, decorrentes da estrutura eletrônica, são originadas a partir das interações entre esses íons; mais precisamente de interações elétron-núcleo. A natureza periódica do potencial de interação entre os íons é o que determina como os estados eletrônicos serão distribuídos na estrutura de bandas do material (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). Em uma estrutura cristalina haverá regiões de estados de energia nas quais os elétrons

tem máxima probabilidade de estarem localizados. Essas regiões surgem devido ao potencial de interação que, na resolução da equação de Schroedinger, fornece autovalores de energia em regiões específicas que produzem estados em que os elétrons podem ocupar. Entre as regiões disponíveis, há intervalos de energia nos quais os elétrons não podem ocupar pois não há estados permitidos, esse intervalo, presente em materiais dos tipos semicondutores e isolantes, é chamado de *bandgap* (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). As regiões nas quais é possível haver elétrons são as banda de valência, em que estão os elétrons no estado fundamental, e banda de condução, com estados disponíveis para que elétrons no estado excitado ocupem (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** No gráfico à direita há os níveis de energia em função da distância entre os átomos. Quando os átomos estão bem separados, os níveis relacionados a cada átomo são bem separados. Entretanto, quando a distância de separação diminui, os estados de energia se sobrepõem, criando estados contínuos de energia, as bandas. Adaptado de (ELECTRONIC..., s.d.)

Muitas estruturas cristalinas, que são utilizadas para aplicações envolvendo emissão de luz, não apresentam, por si só, uma boa eficiência de emissão. Ou seja, ao fornecer energia para excitar os elétrons, o processo de decaimento de volta para o estado fundamental não gera emissão de luz de forma eficiente. Isso ocorre porque o processo de decaimento radiativo (quando há emissão de luz) compete com decaimentos não radiativos (sem a emissão de luz). Nesses processos não radiativos, a energia em vez de ser utilizada para emissão, é transferida para estrutura e emitida em forma de vibrações na rede (BLASSE; GRABMAIER, 2012). Assim, há métodos para fazer um controle das propriedades de emissão do material modificando os estados disponíveis para os elétrons ocuparem. Um desses métodos é a dopagem, quando átomos dife-

rentes do que compõem a estrutura são adicionados a ela. Essa adição cria estados de energia dentro do *bandgap* que poderão ser ocupados por elétrons.

Diferentes tipos de íons dopantes podem ser utilizados em materiais luminescentes. A utilização de um determinado íon depende do tipo de propriedade que se deseja obter com o material. Quando um íon é adicionado, os níveis de energia criados na estrutura de bandas dependem da configuração eletrônica do íon e da sua interação com os átomos da rede cristalina. Então, é importante ter uma noção de como os níveis criados pelos íons dopantes estarão distribuídos na estrutura de bandas. Porque, dessa forma, é possível ter uma estimativa das propriedades que o material vai apresentar após o processo de dopagem. Em alguns casos, é útil fazer o processo de codopagem, quando dois íons diferentes são inseridos na estrutura. Nesse caso, pode haver processos de transferência de elétrons entre os níveis de energia de cada íon dopante, além de processos de transferência de energia, quando ocorre uma transição entre os níveis de energia de um íon e a energia emitida por esse íon induz uma transição no estado eletrônico do outro dopante (BLASSE; GRABMAIER, 2012).

Conhecer como podem ocorrer os processos de transferência entre íons dopantes e entre a própria estrutura cristalina é de fundamental importância na estimativa das propriedades de um material. Para isso, Pieter Dorenbos desenvolveu um modelo empírico, chamado de *Host Referred Binding Energy* (HRBE), no qual é possível fazer previsões da posição em que os íons dopantes vão introduzir níveis de energia na estrutura de bandas do material (DORENBOS, 2012), (DORENBOS, 2013). Nesse modelo, sabendo como um íon se comporta na matriz, é possível prever o comportamento de outros íons, mais especificamente de íons lantanídeos. Além disso, é possível ter uma noção das possíveis interações capazes de ocorrer entre os íons dopantes na mesma rede. Assim, usando as informações da distribuição de níveis de energia na estrutura, é possível desenvolver materiais que possuam características específicas para o tipo de aplicação desejada.

## 3.2 Posição dos níveis de energia na estrutura de bandas

O modelo de Dorenbos utiliza dados espectroscópicos de alguns íons terra raras para posicionar os níveis de energia dos íons lantanídeos. Os dados são:

- **A transição entre um estado de energia pertencente à matriz e um estado do íon dopante.** Essa transição, chamada de banda de transferência de carga (*CTB*), pode ser em relação a um estado na banda de valência ou condução. No nosso caso, a *CTB* utilizada foi a energia entre a transição da banda de valência para o estado fundamental 4f do  $\text{Eu}^{2+}$ , em 4.94 eV (ANDRADE; VALERIO, 2014). A partir dessa energia, utiliza-se a seguinte equação para calcular a posição dos níveis de energia 4f dos íons divalentes:

$$E^{CT}(n, 3+, A) = E^{CT}(6, 3+, A) + \Delta E(n + 1, 7, 2+) \quad (3.1)$$

Sendo  $E^{CT}(n, 3+, A)$  a diferença de energia entre o nível 4f, do íon que se quer estimar, e a banda de valência, da estrutura;  $E^{CT}(6, 3+, A)$  a energia observada experimentalmente da *CTB* (no nosso caso a da transição entre VB e o estado 4f do  $\text{Eu}^{2+}$ ) e  $\Delta E(n + 1, 7, 2+)$  a média da diferença entre as energias da *CTB* de um íon lantanídeo em relação ao  $\text{Eu}^{3+}$ . A expressão para  $\Delta E(n + 1, 7, 2+)$  não depende do tipo da matriz, dessa forma, a equação 3.1 pode ser utilizada para determinar a energia da *CTB* para todos os íons terra raras e, portanto, posicionar os estados 4f (2+) dos íons (DORENBOS, 2012).

- **Posição dos estados fundamentais divalentes, para posicionar os estados fundamentais trivalentes.** Nesse caso, utiliza-se uma expressão chamada energia de correlação,  $U(6, A)$ , que consiste na diferença de energia entre os estados 4f do  $\text{Eu}^{2+}$  e do  $\text{Eu}^{3+}$ , definida da seguinte forma:

$$U(6, A) \equiv E_{4f}(7, 2+, A) - E_{4f}(6, 3+, A) \quad (3.2)$$

Outra maneira de obter  $U(6, A)$  é utilizando o deslocamento centroide do estado 5d do íon de cério na estrutura (DORENBOS, 2013):

$$U(6, A) = 5.44 + 2.834e^{-\epsilon_c(1, 3+, A)/2.2} \quad (3.3)$$

Sendo  $\epsilon_c$  o deslocamento centroide definido como (DORENBOS, 2013):

$$\epsilon_c(A) = 6.35 - \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 E_{fd_i}(1, 3+, A) \quad (3.4)$$

6.35 é a energia média dos 5 níveis desdobrados 5d do íon livre enquanto  $E_{fd_i}$  a energia das 5 transições  $4f \rightarrow 5d$  observadas na estrutura.

O valor para  $U(6,A)$  foi obtido para a matriz do LiLaP4O12 como sendo igual a 7.29 eV (AWATER; DORENBOS, 2017).

Portanto, tendo o valor de  $U(6,A)$  e o valor de  $E_{4f}(7, 2+, A)$ , é possível obter o valor de  $E_{4f}(6, 3+, A)$  e posicionar os estados  $4f 3+$ .

- **Energia das transições  $4f \rightarrow 5d$  do íon de  $Ce^{3+}$  na estrutura cristalina em que se deseja criar o diagrama.** Um dos motivos da utilização das transições relacionadas ao  $Ce^{3+}$  é porque ele possui a configuração eletrônica mais simples dentre os terras raras, possuindo um único elétron na camada 4f (DORENBOS, 2012). Quando se leva em consideração o efeito da estrutura cristalina nos níveis de energia do íon de cério, é possível encontrar uma expressão que mostra o quão o nível  $5d^1$  do cério teve sua energia diminuída, quando ele está na estrutura, em comparação com o nível do íon livre. Essa expressão é chamada de depressão ou *redshift* e é dada por (DORENBOS, 2012):

$$D(1, 3+, A) \equiv 6,12 - E_{fd_1}(1, 3+, A) \quad (3.5)$$

Sendo 6,12 a energia da primeira transição  $4f \rightarrow 5d$  do cério no estado gasoso, 1 o número de elétrons na camada 4f (no caso do cério é 1), 3+ o estado de valência e A representa o material em que o cério se encontra.

A depressão leva em conta o desdobramento nos níveis, causados tanto pelo campo cristalino dos átomos ao redor do íon quanto pelo acoplamento spin-órbita. Além disso, o deslocamento da energia média dos estados excitados, em relação ao íon de  $Ce^{3+}$  livre, também influencia na depressão (DORENBOS, 2012).

O comportamento da depressão para o  $Ce^{3+}$ , quando comparado com as expressões para outros íons terras raras, se mostrou semelhante às depressões dos outros íons. Ou seja,  $D(n, 3+, A) = D(1, 3+, A) \equiv D(3+, A)$  (DORENBOS, 2012).

Dessa forma, para determinar o quão deslocado está o nível  $5d^1$ , na estrutura, em comparação com o íon livre dos outros terras raras, basta encontrar a expressão da depressão para o  $Ce^{3+}$  que ela vai fornecer uma previsão aceitável para os outros terras raras, utilizando a seguinte equação (DORENBOS, 2012):

$$E_{fd_1}^{s.a.}(n, 3+, A) = E_{fd_1}^{s.a.}(n, 3+, free) - D(3+, A) \quad (3.6)$$

sendo que o sobrescrito *s.a.* significa que é considerada a primeira transição  $4f \rightarrow 5d$  permitida por spin.

- **Depressão dos estados trivalentes, para posicionar os estados  $5d$  divalentes.**

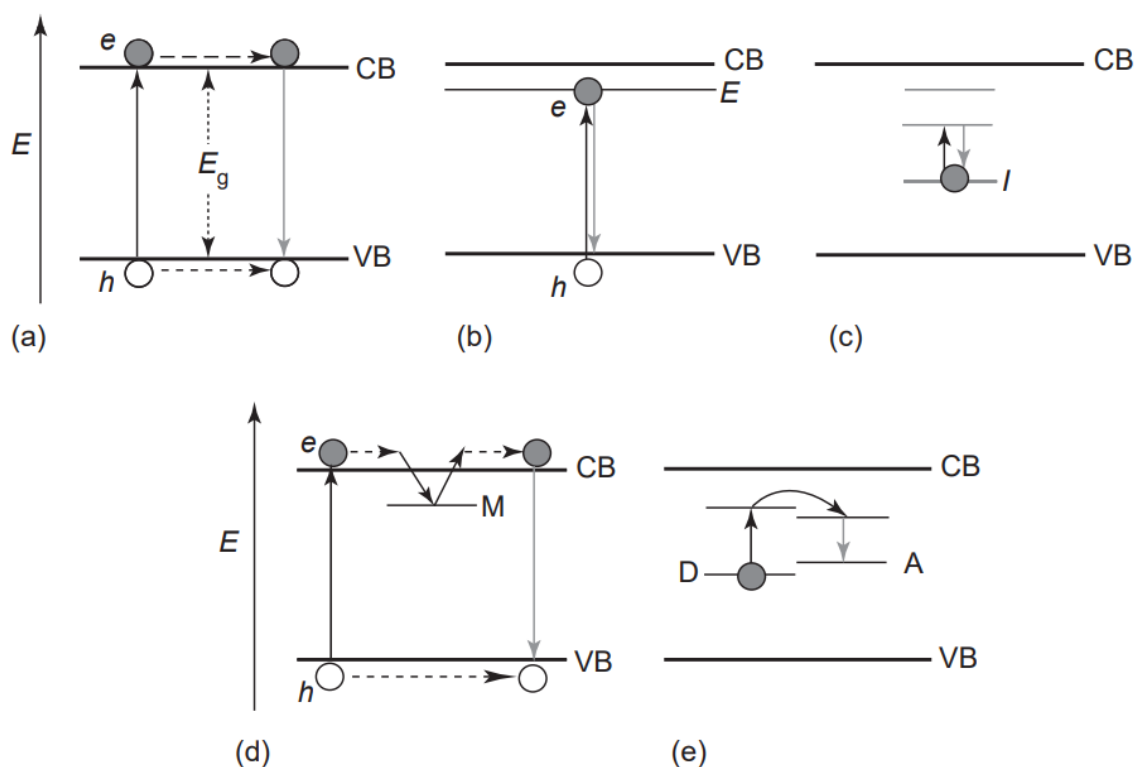
Para os estados divalentes a expressão da depressão é dada por:

$$D(2+, A) = 0.64D(3+, A) - 0.233eV \quad (3.7)$$

Que, da mesma forma que a  $D(3+, A)$ , também pode ser utilizada para todos os íons lantanídeos divalentes.

### 3.3 Luminescência

A luminescência ocorre quando um material absorve energia e emite parte dela como luz, em geral na região UV, visível ou IR do espectro. A emissão de luz pode ocorrer através de vários mecanismos, como, por exemplo, transição entre as bandas de valência e condução (Figura 3.2 a), recombinação radiativa de um par elétron-buraco (Figura 3.2 b), transição entre os níveis criados por impurezas (Figura 3.2 c), transição entre as bandas, atrasada pela captura do portador em um nível metaestável M (Figura 3.2 d), transferência de energia entre os níveis de um íon doador (D) e um receptor (A) (Figura 3.2 e), etc (CAPELLETTI, 2005).



**Figura 3.2:** Alguns mecanismos de luminescência possíveis em estruturas cristalinas (PELTON, 2019)

A depender do tipo da fonte de energia de excitação o fenômeno de emissão de luz recebe um nome específico, no nosso caso estamos estudando três tipos:

1. **Fotoluminescência**, quando a fonte de excitação é composta por fótons com energias nas regiões correspondente a luz UV e visível. Como a energia se encontra no intervalo entre 1,5 e 12,4 eV, as transições ocorrem, principalmente, entre os níveis de energia adicionados por íons dopantes no *bandgap* e entre as bandas de condução e valência do material (CAPELLETTI, 2005).
2. **Radioluminescência**, quando a radiação utilizada para fornecer energia ao material é ionizante. Neste trabalho, o tipo de radiação utilizada foi raios X. Por conta da maior energia de excitação, há dois estágios anteriores à emissão de luz. Primeiro a estrutura absorve a energia, ionizando os átomos da estrutura e criando vários portadores de carga livres. Esses portadores migram pela estrutura até encontrarem os estados de energia relacionados com o processo de emissão, onde se recombinam e emitem luz (PAUL LECOQ, 2017).
3. **Termoluminescência**, quando a energia utilizada para induzir emissão de luz é do tipo térmica. Porém, o material precisa ser previamente exposto à radiação

ionizante e possuir estados capazes de aprisionar portadores de carga, criados durante a irradiação. Dessa forma, após interação com radiação e aprisionamento dos portadores, o papel da energia térmica é liberar os portadores de carga que se recombinam e emitem luz (MCKEEVER, 1985).

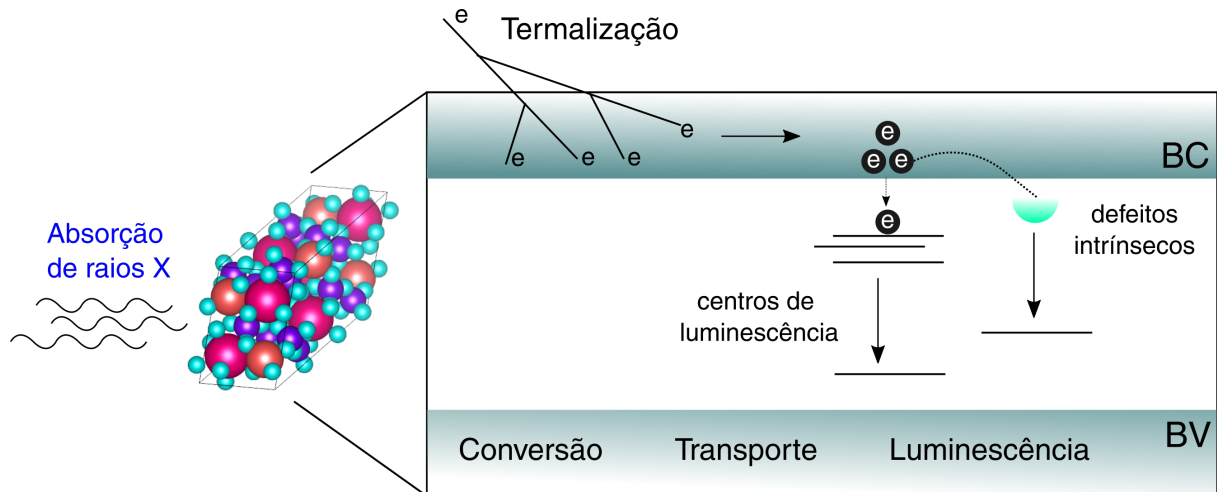
### **3.3.1 Fotoluminescência**

Na fotoluminescência, a emissão ocorre em uma energia menor que a energia utilizada para excitar o material, processo chamado de deslocamento Stokes. Essa diferença se dá por conta da transferência de energia que ocorre entre o centro luminescente e os estados vibracionais da matriz do material. Quando o centro absorve energia, os elétrons vão do estado fundamental para o estado excitado (transição de absorção). Ao decair de volta para o estado fundamental (transição de emissão), esses elétrons transferem uma certa quantidade de energia devido à interação com as vibrações na rede cristalina (fônons). Portanto, os fótons emitidos acabam possuindo energias menores que as de excitação (CAPELLETTI, 2005).

### **3.3.2 Radioluminescência**

O processo de conversão da radiação ionizante em luz, geralmente na região UV e visível do espectro eletromagnético, é o que vai definir como um cintilador será utilizado. Assim, entender os mecanismos que dão origem à emissão da luz é fundamental para desenvolver materiais com as propriedades desejadas. Esses mecanismos dependem da forma com que a estrutura cristalina do material interage com a radiação ionizante e, além disso, a forma com que ocorre a conversão da energia da radiação ionizante em luz.

Na radioluminescência a energia de excitação é muito mais alta que na fotoluminescência, devido a excitação ocorrer com radiação ionizante. Por conta disso, o processo para a emissão de luz é diferente e é dividido em três partes (Figura 3.3). A maneira com que ocorre cada processo pode ser descrita da seguinte forma (PAUL LECOQ, 2017):



**Figura 3.3:** Esquematização do processo de conversão dos fótons de raios X em emissão de luz com energia mais baixa

1. Quando os raios X interagem com a estrutura, há a criação de vários elétrons e buracos livres, devido a ionização dos átomos da estrutura. Esses elétrons possuem energias altas e colidem inelasticamente com outros elétrons na estrutura, dando origem a elétrons, que ocuparão a banda de condução, e buracos, que ocuparão a banda de valência.
2. Os elétrons e buracos possuem energias relativamente altas dentro das bandas, assim, eles passam por um processo chamado de termalização com a produção de fônons na estrutura. Assim, os elétrons perdem energia e vão para o fundo da banda de condução, enquanto os buracos vão para o topo da banda de valência.
3. Se a estrutura possuir estados de armadilha, os portadores de carga são capturados por estas armadilhas. Geralmente, os estados que capturam os portadores são criados por conta de defeitos presentes na estrutura.
4. No fim, os elétrons e buracos migram para os centros de luminescência que vão se recombinar de forma radiativa, produzindo a emissão de luz, ou não radiativa.

### 3.3.3 Termoluminescência

Para descrever o processo de termoluminescência, o modelo mais simples utilizado considera apenas dois níveis localizados no *bandgap*: T, o nível de armadilha e R, o de recombinação (Figura 3.4). Quando a amostra é irradiada com raios X, os átomos da estrutura são ionizados, criando elétrons e buracos livres na estrutura (transição 1).

Nesse caso, os elétrons podem ficar presos nos níveis de armadilha (transição 2) e para que haja a recombinação é preciso que eles seja liberados (transição 3) desses níveis. Além disso, os buracos ficam presos nos níveis de recombinação (transição 5). Assim, para que haja emissão de luz os elétrons precisam se recombinar com os buracos presos nos níveis de recombinação (transição 4) (MCKEEVER, 1985).

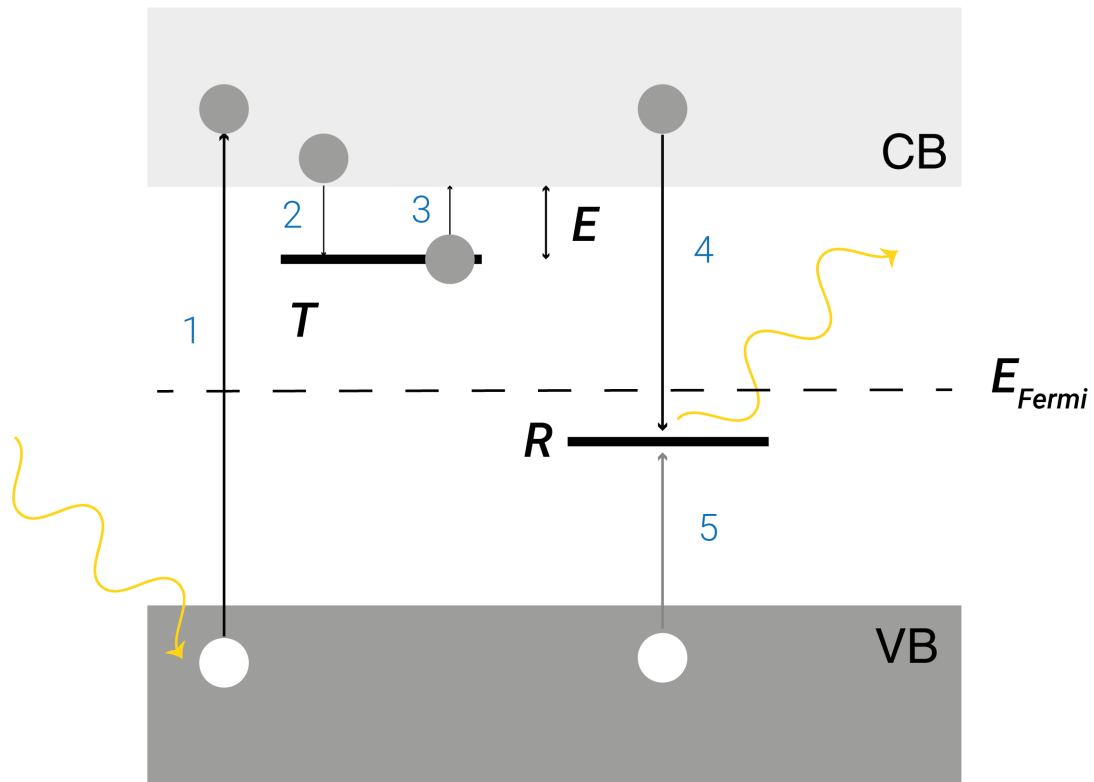


Figura 3.4: Modelo simples de dois níveis para a termoluminescência

A recombinação e, conseqüentemente a emissão de luz, só ocorre após os elétrons serem liberados dos níveis de armadilha. O papel da energia térmica na termoluminescência é justamente fornecer a energia necessária para que os portadores de carga, no caso os elétrons, sejam liberados das armadilhas e se recombinem (MCKEEVER, 1985). A depender da profundidade da armadilha,  $E$ , o tempo para que a recombinação ocorra em temperatura ambiente pode ser muito grande. Isso porque o tempo médio que o elétron passa na armadilha é dado por (MCKEEVER, 1985):

$$\tau = s^{-1} \cdot \exp(E/kT) \quad (3.8)$$

O processo de irradiação cria um estado de desequilíbrio, já que há a criação de uma população de elétrons acima do nível de Fermi e buracos abaixo. Se a tempe-

ratura na qual ocorreu a irradiação for baixa, comparada com  $E/k$ , o retorno para o equilíbrio acontece a uma taxa muito baixa (Equação 3.8) e o estado de desequilíbrio vai durar por um longo período de tempo. Entretanto, esse retorno pode ser acelerado se houver um aumento na temperatura, em geral do tipo  $T = T_0 + \beta t$ , sendo  $\beta$  a taxa de aquecimento e  $t$  o tempo. Dessa forma, o tempo em que os elétrons passam nos estados de armadilha diminui e, após a liberação das armadilhas, eles vão para banda de condução seguindo para o nível R, onde se recombina com o buraco e produzem a emissão de luz (MCKEEVER, 1985).

A intensidade do pico TL depende da forma com que o processo de recombinação acontece. Se a probabilidade do portador de carga ser liberado da armadilha e seguir para o centro de recombinação for maior do que a probabilidade dele voltar novamente para armadilha, a cinética dos portados é dita de primeira ordem e a curva tem um comportamento assimétrico (MCKEEVER, 1985):

$$I = n_0 s \exp(-E/kT) \exp \left[ -(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \right] \quad (3.9)$$

Caso contrário, quando a probabilidade do portador voltar para armadilha novamente após a liberação é maior, a cinética é dita de segunda ordem e a curva TL tem um comportamento simétrico (MCKEEVER, 1985):

$$I = n_0^2 s \exp(-E/kT) / N \left[ 1 + (n_0 s / N \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \right]^2 \quad (3.10)$$

Sendo  $n_0$  a concentração de elétrons presos a uma temperatura  $T_0$  e  $N$  o número de armadilha de elétrons disponível.

No caso da cinética de segunda ordem, como há maior probabilidade de um novo aprisionamento dos portadores, a segunda metade do pico TL deve apresentar mais sinal TL do que quando a curva é de primeira ordem. Isso porque haverá um atraso na luz emitida, o que faz com que a curva fique mais simétrica por conta da emissão mais tardia — quando comparada ao processo da cinética de primeira ordem (MCKEEVER, 1985).

### 3.4 Centros de defeitos

Os níveis de armadilha criados na estrutura de bandas do material podem estar associados a defeitos intrínsecos, da própria estrutura, ou extrínsecos, quando impurezas externas são adicionadas. Os intrínsecos são formados quando há uma modificação local na estrutura esperada para o cristal ideal, podendo ser do tipo interstício ou vacância. Os interstícios adicionam íons em posições intersticiais da estrutura, enquanto as vacâncias são as faltas desses íons nas posições esperadas. Já os extrínsecos, chamados de íons dopantes, têm suas propriedades definidas pelos sítios em que ocupam na estrutura. Caso a valência do íon dopante seja a mesma da qual ele vai ocupar na estrutura, o defeito é chamado isovalente, se a valência for diferente ele é chamado aliovalente. Defeitos isoavalntes não necessitam de mecanismos de compensação de carga, enquanto os aliovalentes precisam e criam defeitos para compensar o desequilíbrio de cargas (ASHCROFT et al., 1976).

As propriedades de emissão do material são afetadas pela presença dos defeitos porque os elétrons que estão ligados a eles não são descritos pela mesma função de onda que os elétrons do cristal. Dessa forma, os autovalores são diferentes dos obtidos para os elétrons da estrutura e, conseqüentemente, há o surgimento de novas bandas de absorção dentro do *band gap*. Quando as bandas de absorção estão em uma faixa de energia visível do espectro, os centros de defeitos são chamados de centros de cor (BALDACCHINI, 2005).

### 3.5 A matriz do tetrafosfato de lítio e lantânio

O tetrafosfato de lítio e lantânio ( $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ ) tem sua estrutura composta por 3 grupos básicos:  $\text{PO}_4$ ,  $\text{LaO}_8$  e  $\text{LiO}_4$ . As unidades de  $\text{PO}_4$  podem ocupar dois sítios cristalográficos diferentes, elas se conectam, através do compartilhamento de oxigênios, formando cadeias de  $(\text{PO}_4)^{3-}$  em forma de zigue-zague (ZHU et al., 2007). O grupo de  $\text{LaO}_8$  tem a forma de um dodecaedro irregular, enquanto o  $\text{LiO}_4$  tem a forma de um tetraedro distorcido e se localiza dentro de uma cavidade criada pelos grupos de  $\text{PO}_4$  e  $\text{LaO}_8$  (MOUNIR et al., 2012). Quando comparadas com as ligações entre os átomos de lantânio e oxigênio na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , as ligações entre fósforos e oxigênios (P-O)

tem grau de covalência maior, enquanto as ligações entre lítios e oxigênios (Li-O), um grau maior de ionicidade (ZHU et al., 2007).

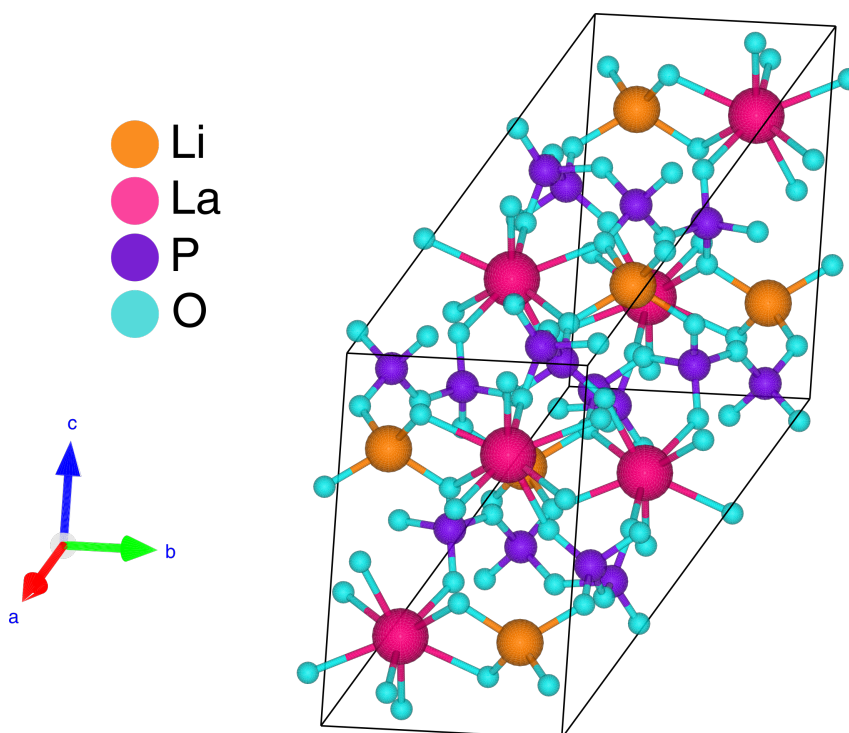


Figura 3.5: Estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$

Uma vantagem da presença dos grupos de  $\text{LaO}_8$  é que como o íon de  $\text{La}^{3+}$  está cercado por oito oxigênios, há um isolamento razoável entre os íons de  $\text{La}^{3+}$  presentes na estrutura. Isso implica numa maior incorporação de íons dopantes sem que haja redução na luminescência por conta de mecanismos de *quenching* de concentração, já que os íons dopantes entram no sítio do lantânio (ZORENKO et al., 2019). Além disso, a matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  apresenta outras características que a fazem uma boa opção para aplicação em materiais que emitem luz como a não higroscopicidade, grande região de transparência óptica, boa eficiência de cintilação e de transferência de carga da estrutura para os íons dopantes (ANDRADE, 2016). Outra vantagem é a presença do íon de  $\text{La}^{3+}$  na estrutura, porque a dopagem com íon terras raras ocorrem sem a necessidade de mecanismos de compensação de carga, já que a valência desses íons é igual (ANDRADE, 2016).

# Capítulo 4

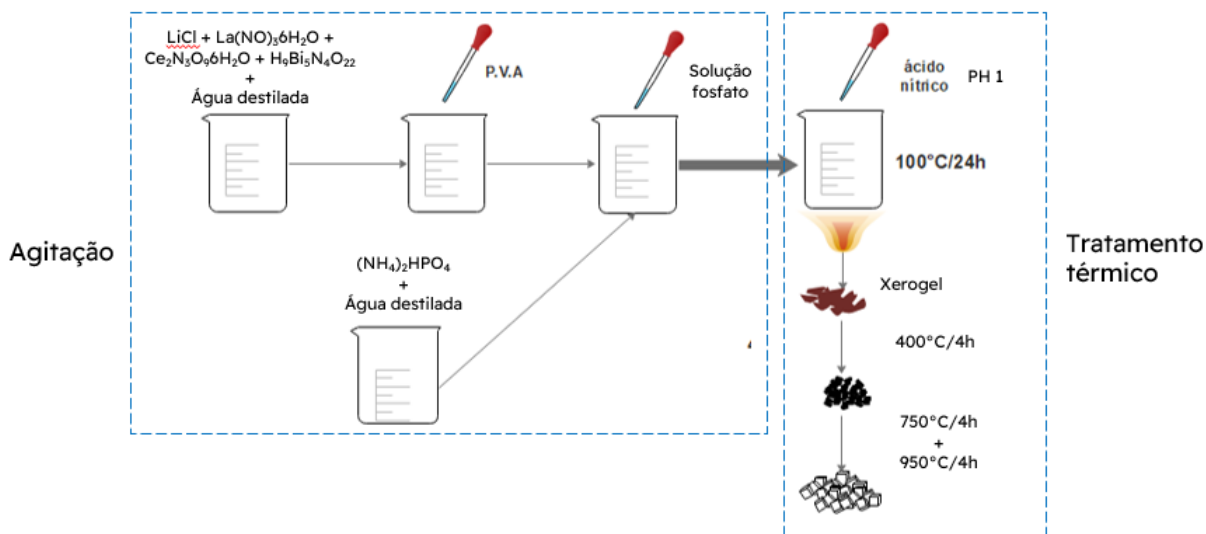
## Metodologia

### 4.1 Síntese

A rota de síntese utilizada na produção das amostras foi a sol-gel modificada por ácido polivinílico (PVA). Uma das vantagens dessa rota é que ela necessita de tempos menores de síntese e menores temperaturas, quando comparada a outros métodos, como a síntese do estado sólido (ANDRADE, 2016). A rota sol-gel precisa de uma cadeia polimérica para ancorar os cátions metálicos, no nosso caso a cadeia é o PVA, escolhido por possuir um baixo custo de produção além de ter sido utilizado de forma eficiente na sínteses de outros fosfatos (NOVAIS et al., 2014).

Os reagentes utilizados na síntese foram cloreto de lítio ( $CLi$ ) da Vetec 99%, nitrato de lantânio ( $La(NO)_3 \cdot 6H_2O$ ) da Panreac 99,9%, fosfato de amônia ( $(NH_4)_2HPO_4$ ) bibásico da Dinâmica 98%, nitrato de cério ( $Ce_2N_3O_9 \cdot 6H_2O$ ) da Aldrich 99,99% e nitrato de bismuto ( $H_9Bi_5N_4O_{22}$ ) da Vetec 98%.

Para a produção do  $LiLaP_4O_{12}$  (Figura 4.1), uma proporção estequiométrica do sal de fosfato de amônio foi posta para agitar no agitador magnético, em 15 ml de água destilada por 15 min (solução 1). Da mesma forma o nitrato de lantânio e o cloreto de lítio (solução 2). Após esse período, foi adicionada, gota a gota, 5 ml da solução de PVA na solução 2, deixando-a sob agitação por mais 10 minutos. Passados os 10 minutos, a solução 1 foi adicionada, também gota a gota, na solução 2, formando uma solução coloidal branca (solução 3), que ficou em agitação por 10 minutos. Depois desse intervalo de tempo, a solução 3 passou por um processo de controle do pH, sendo adicionadas gotas de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) (Anidrol, 70%) até que o pH fosse



**Figura 4.1:** Esquemática do processo de produção das amostras

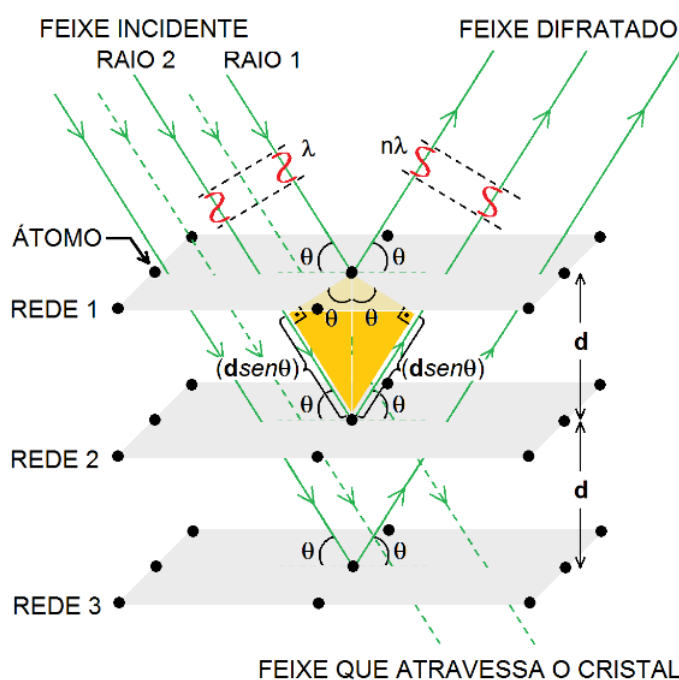
1, transformando a solução coloidal em um sol transparente. A solução transparente ficou em agitação magnética a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por 24 h, para eliminar o excesso de água.

Após o processo de eliminação da água, o material resultante possuía uma consistência esponjosa, que é chamado de xerogel. O xerogel passou por um tratamento térmico de  $400^\circ\text{C}$  por 2 h, para remover matéria orgânica, dando origem a um material escuro. O material resultante do tratamento térmico foi homogenizado em um almofariz, e passou, novamente por um tratamento térmico. Dessa vez, o tratamento térmico foi há uma temperatura de  $750^\circ\text{C}$  durante 4h e, depois desse período, a temperatura aumentou para  $950^\circ\text{C}$  e permaneceu por mais 4h, resultando num período de 8h. Por fim, as amostras foram homogenizadas e obtivemos os pós cristalinos.

Na produção das amostras dopadas e codopadas, os dopantes cério e/ou bismuto, foram adicionados na solução 2. A concentração das amostras dopadas foi de 2% de cério e 2% de bismuto, enquanto nas codopadas foi fixado uma concentração de 2% para o bismuto e a do cério variou entre 0,5%, 1,0% e 2%.

## 4.2 Difração de raios X

Depois de produzidas as amostras, é preciso saber se elas possuem a estrutura cristalina que se queria obter, neste caso, a do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Para isso, utilizamos a técnica de difração de raios X (DRX) nos pós das amostras. A técnica consiste em incidir, em



**Figura 4.2:** Ilustração do processo de interferência construtiva entre as ondas de raios X difratadas pelos planos cristalinos de uma estrutura. A interferência construtiva só ocorrerá quando as ondas estiverem na mesma fase (LIMA SOUSA, 2018).

um determinado intervalo angular, ondas de raios X no pó cristalino. Como os raios X possuem comprimento de onda da ordem do espaçamento entre os planos das estruturas cristalinas, eles são difratados entre os planos da estrutura, como representado na Figura 4.2. Assim, um padrão de difração é formado com todos os picos em ângulos em que ocorrem as difrações. Os picos são originados devido às interferências construtivas entre as ondas difratadas pelos planos da estrutura cristalina. Para que haja a interferência construtiva as ondas difratadas devem estar em fase. A equação que governa a condição de interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

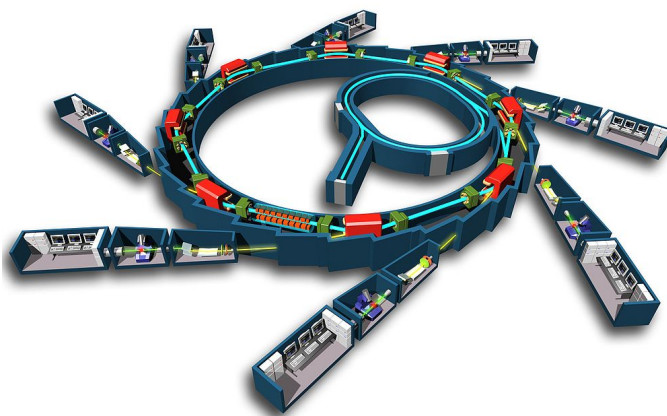
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

As medidas dos padrões de difração foram realizadas em um difratômetro modelo *Bruker D8 Advanced* equipado com um tubo de raios X que possui um alvo de cobre. Os parâmetros utilizados foram: tensão e corrente no tubo de 45 kV e 40 mA, intervalo de aquisição  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$  em passos de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 3 s. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

### 4.3 Fotoluminescência

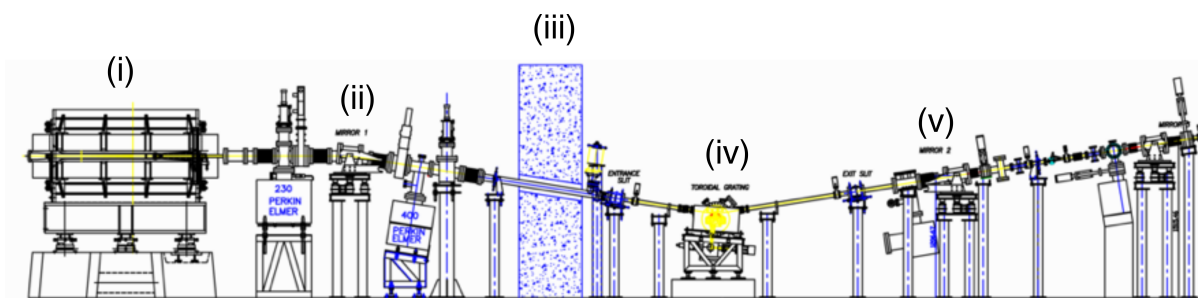
O estudo do comportamento dos níveis de energia, adicionados na estruturas de bandas do material pelos íons dopantes, foi realizado utilizando a técnica de fotoluminescência. As medidas foram realizadas na linha de luz Monocromador de Grade Toroidal (TGM) (Figura 4.4) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) ) sob os projetos de pesquisa número 20180009 e 20180002. A linha TGM possui um intervalo de energias que vai de 3 a 300 eV. Assim, é possível induzir transições eletrônicas entre os estados criados pelos íons dopantes.

A luz de excitação gerada na TGM é chamada de radiação síncrotron. Essa radiação surge por conta da aceleração de elétrons, com velocidades da ordem da velocidade luz, que têm suas trajetórias desviadas em pontos específicos do anel principal do acelerador de partículas. Inicialmente, os elétrons são acelerados num acelerador linear, depois são injetados no *booster* (anel menor) onde alcançam energia suficiente para ir pro anel principal. Nos pontos onde ocorrem os desvios de trajetórias há linhas de luz instaladas que possuem características específicas para o tipo de estudo desejado (Figura 4.3).



**Figura 4.3:** Esquema do funcionamento de um acelerador de partículas responsável pela produção de luz síncrotron. O acelerador linear, responsável pela aceleração dos elétrons, é acoplado ao anel menor, onde os os elétrons vão ganhar energia suficiente para ir pro anel maior. chegando ao anel maior, os elétrons têm suas trajetórias modificadas por ímãs e em cada ponto de mudança há uma estação experimental (SÍNCROTRON..., s.d.).

As medidas foram realizadas utilizando energias de excitação entre 4,5 e 11 eV, monitorando, de forma simultânea, os comprimentos de onda de emissão no intervalo entre 300 e 900 nm. Durante as medidas as amostras estavam sob uma pressão entre  $10^{-7}$  e  $10^{-9}$  mbar, na câmara de amostras. Para detectar a luz emitida, em fun-

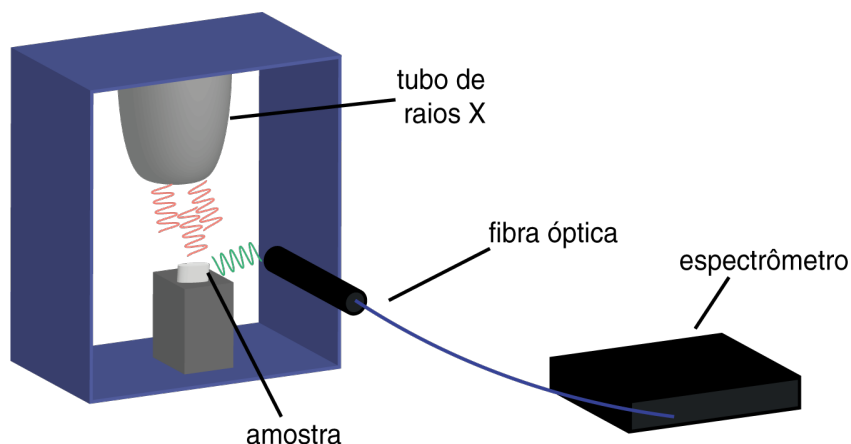


**Figura 4.4:** Esquema da linha de luz TGM. Os dipolos magnéticos (i) defletem os elétrons com altas velocidades o que gera a radiação síncrotron que segue para um espelho primário focalizador (ii) passando pela proteção de concreto (iii) e atingindo a grade de difração do monocromador (iv) e depois passa por outro espelho focalizador (v) até chegar à câmara experimental. Adaptado de (LINHA... , s.d.)

ção da energia de excitação, pelas amostras, foi utilizada uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro *Ocean Optics QE 65000*. Além disso, para evitar a contaminação dos espectros pelos harmônicos das grades de difração foram utilizados filtros de quartzo e  $MgF_2$ . Sendo que o filtro de quartzo tem uma transmitância óptica entre 4,5 e 8,0 eV, enquanto o de  $MgF_2$  entre 5,7 e 11,0 eV. Ou seja, são dois conjuntos de dados que depois foram acoplados para formar espectros que vão de 4,9 a 10,3 eV.

## 4.4 Radioluminescência

Para determinar o espectro de emissão das amostras quando excitadas por raios X, utilizamos a técnica de radioluminescência. Nesta técnica, como a energia da radiação é alta (com máximo em torno de 45 keV) a matriz absorve energia e transfere para os centros luminescentes presentes, induzindo transições que darão origem a fótons com baixas energias. Dessa forma, com esta técnica é possível identificar a capacidade de conversão dos raios X em luz pelo material. O tubo de raios X utilizado foi do modelo *Oxford Jupiter 5000* que possuía um alvo de tungstênio. A tensão de aceleração foi 45 kV e a corrente no tubo 0,75 mA. A luz emitida pelas amostras foi detectada com dois espectrômetros diferentes: *Ocean Optics QE 6500 Pro* e *HR 2000*. O primeiro para fazer detecção dos comprimentos no intervalo entre 350 e 900 nm e o último, no intervalo entre 190 e 300 nm.

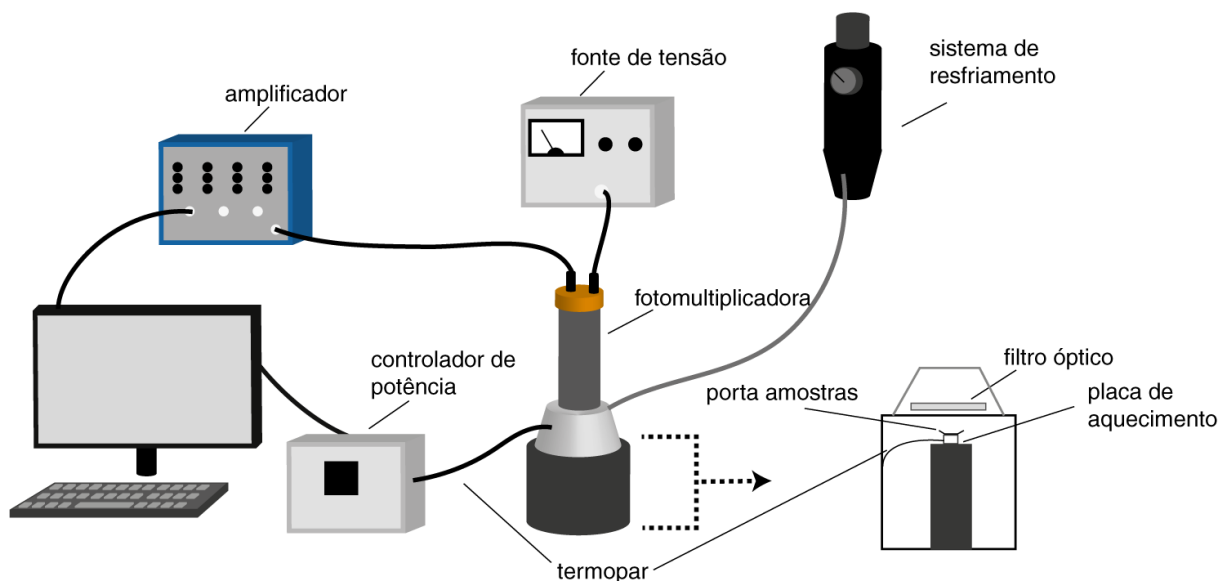


**Figura 4.5:** Esquema experimental da obtenção do espectro de radioluminescência. O tubo de raios X emite os fótons de raios X que vão interagir com a amostra. Por conta da interação, a amostra emite luz que é captada com uma fibra óptica e o sinal é convertido num espectrômetro. Por fim o sinal é convertido num espectro de intensidade de luz emitida em função dos comprimentos de onda.

## 4.5 Termoluminescência

Para realizar as medidas de termoluminescência, cada amostra foi previamente aquecida até uma temperatura de 400 °C e, na sequência, irradiada com raios X, sendo depositada uma dose específica a cada experimento. A dose de radiação nas amostras foi controlada através do tempo ao qual as amostras ficaram expostas aos raios X para cada medida. Os parâmetros de alimentação do tubo de raios X foram fixados em 20 kV e 0,20 mA, que fornecem uma taxa de dose de aproximadamente 0,3 mGy/s na posição da amostra. Depois, cada amostra foi colocada no porta amostras esquematizado na Figura 4.6. A irradiação cria portadores de cargas livres que se aprisionam nos estados de armadilha, com o aumento da temperatura os portadores se recombinam e, conseqüentemente, há emissão de fótons de luz. Os fótons emitidos foram detectados utilizando uma fotomultiplicadora conectada a um amplificador de corrente. Entre a fotomultiplicadora e o porta amostras foi utilizado o filtro óptico HA-30 da Hoya que possui transmitância entre 300 e 800 nm, que foi escolhido a fim de minimizar o sinal de incandescência no sinal de emissão.

Como entre as amostras sintetizadas há as codopadas, ou seja, com os íons de cério e bismuto na mesma matriz, caso elas possuam sinal de termoluminescência, determinar se a recombinação ocorre nos níveis de energia desses íons dopantes é útil no entendimento de como os íons adicionam os níveis na estruturas de bandas. Para isso, foi preciso identificar qual a influência dos comprimentos de onda relacionados



**Figura 4.6:** Esquema experimental das curvas de termoluminescência. Após irradiada com raios X, a amostra é colocada no porta amostras e com um sistema de aquecimento a temperatura dela é aumentada num intervalo entre 25 e 400 °C. A cada temperatura, o sinal de luz emitido é detectado pela fotomultiplicadora e com a ajuda de um amplificador esse sinal é convertido e usado na criação dos espectros de intensidade de luz emitida em função da temperatura aplicada. O sistema de resfriamento é acionado após o fim de uma medida para que o processo possa ser repetido com outra amostra.

com a emissão de cada íon na matriz. Com esse intuito foram utilizados 3 filtros diferentes nas medidas: (i) *Hoya U-340* com transmitância entre 270 e 380 nm, (ii) *Schott KV-389* com transmitância acima de 380 nm e (iii) *Schott KV-550* com transmitância acima de 530 nm.

#### 4.5.1 Método de aquecimento parciais

A amostra dopada a apenas com cério foi irradiada por 30 s, o que fornece uma dose aproximada de 9 mGy. Já as amostras codopadas com cério e bismuto, foram irradiadas durante 90 s, com uma dose total aproximada de 27 mGy. Essa diferença na dose depositada aconteceu porque na amostrada dopada apenas com cério, com uma dose acima de 9 mGy o sinal saturava no sistema de detecção. Após a irradiação, cada amostra foi levada ao equipamento de termoluminescência onde foi aquecida usando uma taxa de 3,7 °C/s. Para cada amostra são realizados vários ciclos de aquecimento:

1. Amostra é aquecida até uma temperatura ( $T_{stop}$ ) menor que a temperatura máxima ( $T_m$ ) do pico TL (que foi identificada anteriormente). Com isso, os portadores de carga presos em armadilhas relacionadas ao pico são liberados.

2. Depois, após a amostra chegar a temperatura ambiente, ela é colocada novamente em aquecimento. Porém, dessa vez até 300 °C (para as amostras codopadas e dopada com bismuto) ou 400 °C (para amostra dopada com cério). Como uma parcela dos portadores foi liberada durante o aquecimento anterior, nesse segundo aquecimento o pico diminui em intensidade.

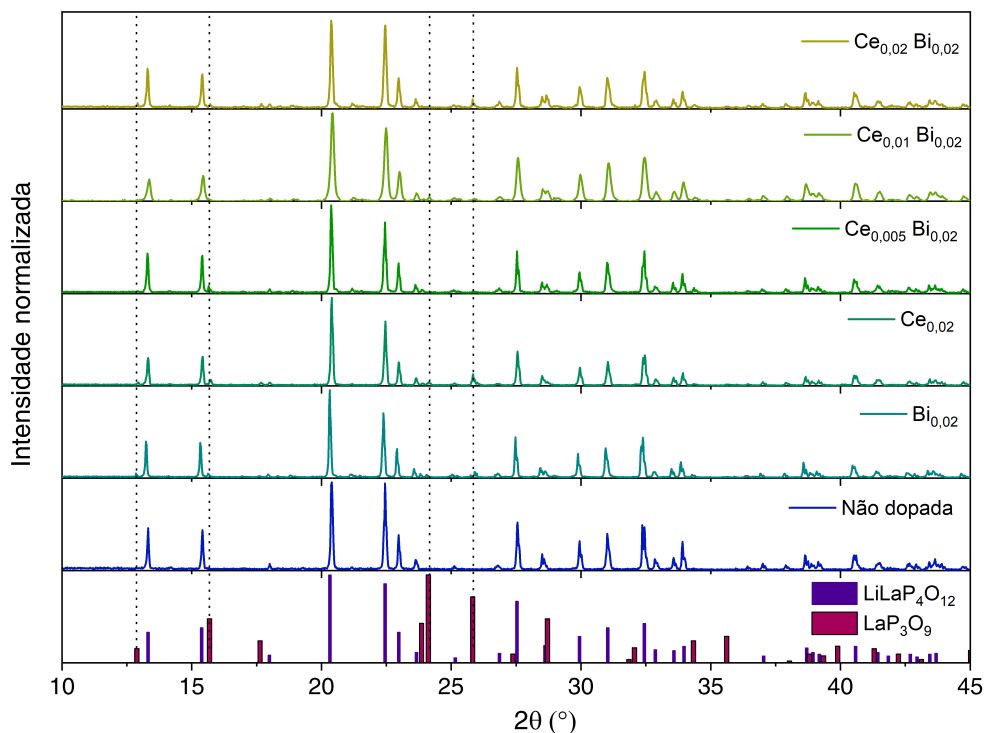
O processo se repete e, em cada ciclo, a temperatura  $T_{stop}$  varia 5 °C. A medida para uma determinada amostra só termina quando  $T_{stop}$  supera o valor de  $T_m$

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1 Difração de Raios X

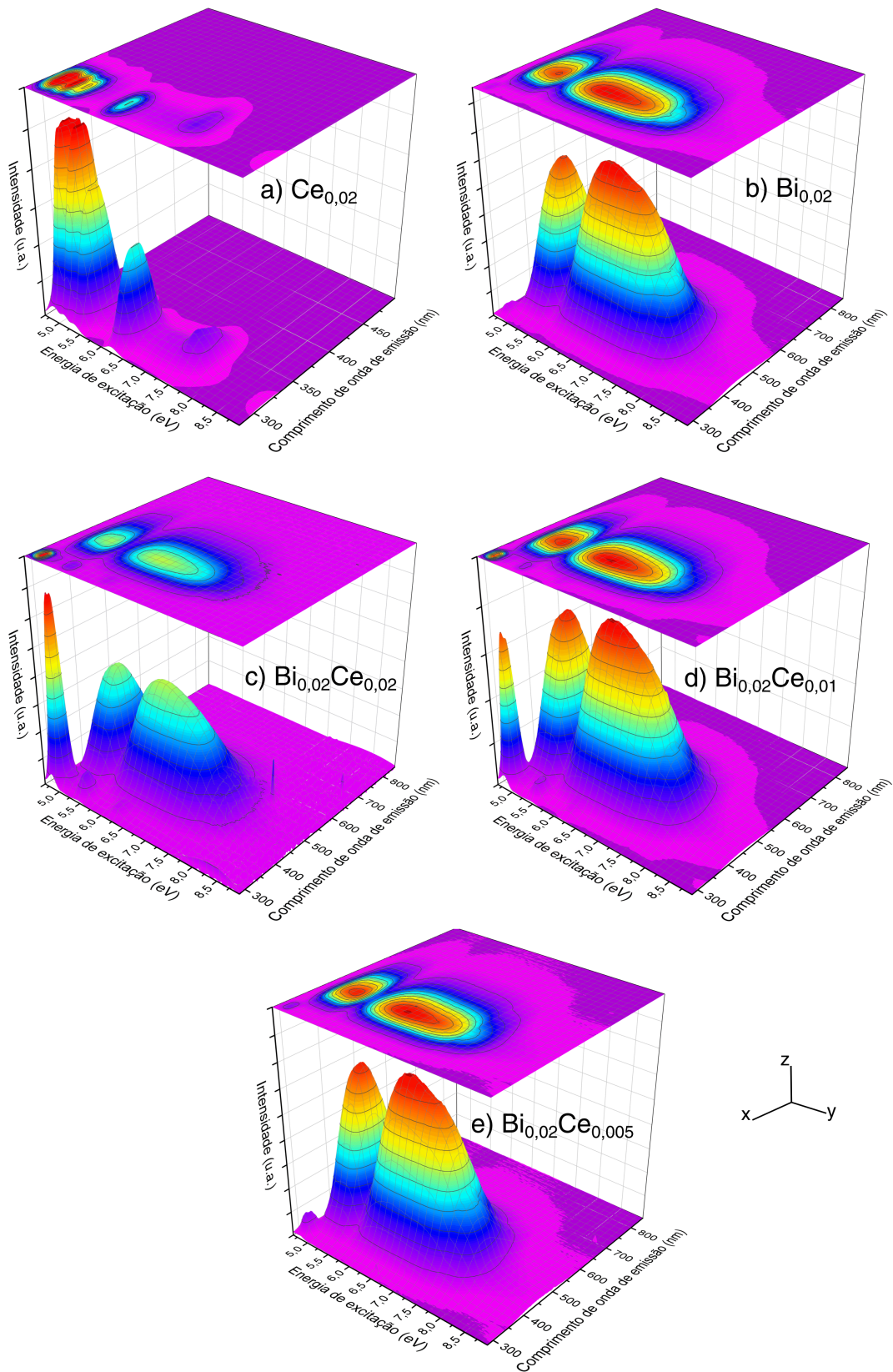
Após a síntese, o primeiro passo, antes das caracterizações ópticas, é fazer a caracterização estrutural para determinar se as amostras produzidas possuem a estrutura cristalina do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . A amostra foi irradiada com raios X que foram difratados pelos planos cristalinos da estrutura do material. Os padrões de difração, obtidos com a irradiação, apresentam picos em ângulos bem definidos. Isso indica que as amostras produzidas formaram um sistema cristalino. Comparando os dados da estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  disponíveis no banco de dados cristalográficos do programa *Match!*, os resultados indicam que as amostras produzidas possuem, majoritariamente, os picos da fase cristalina do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  (Figura 5.1). Esse resultado é observado até mesmo nas amostras codopadas, que possuem uma concentração razoavelmente alta (4%) de íons dopantes. Entretanto, foi possível identificar uma pequena contribuição da formação de fase secundária, que foi identificada como sendo do  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  (Figura 5.1 linha pontilhada).



**Figura 5.1:** Padrões de difração para as amostras do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas com 2%Ce, 2%Bi, 2%Bi 2%Ce, 2%Bi 1%Ce e 2%Bi 0,5%Ce. O padrão utilizado para comparação da fase do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  foi obtido no programa *Match!* com número 00-035-254. Já a fase do  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  utilizada para comparação, possui o número 00-084-1635.

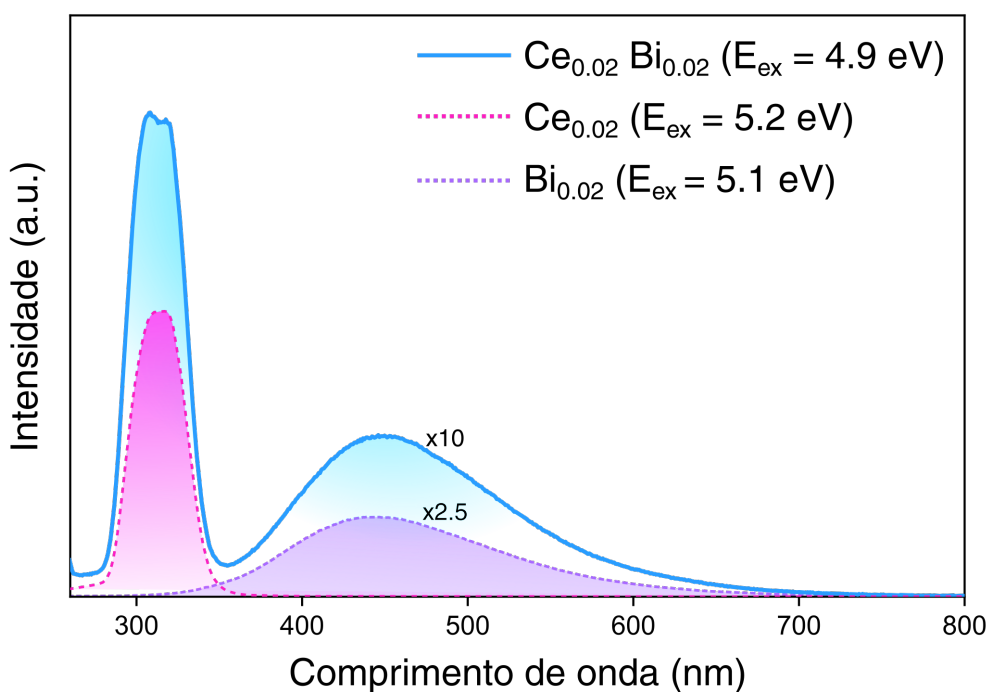
## 5.2 Fotoluminescência

Conhecer a forma com que estão distribuídos os níveis de energia, adicionados pelos íons dopantes, na estruturas de bandas é parte fundamental no entendimento do processo de luminescência. As amostras foram excitadas com energias entre 4,75 e 8,75 eV para induzir transições entre os níveis de energia dos íons dopantes (Figura 5.2). Essas transições resultaram em emissões que foram monitoradas entre comprimentos de onda de 300 e 800 nm. A partir das medidas observou-se que as amostras apresentam regiões de emissão que vão de 300 a 600 nm, para as codopadas, 300 a 350, para a dopada apenas com cério, e 350 a 650, para a dopada apenas com bismuto. Assim, foi possível identificar que a emissão relacionada ao  $\text{Ce}^{3+}$  na matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  ocorre entre 300 e 350 nm, enquanto a emissão que envolve o íon de  $\text{Bi}^{3+}$ , entre 350 e 650 nm. Além disso, nas amostras codopadas, a intensidade de emissão que está relacionada ao íon de cério diminui conforme sua concentração diminui (Figura 5.2).



**Figura 5.2:** Espectros 3D das amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas com: (a) 2%Ce e (b) 2%Bi e codopadas com: (c) 2%Ce e 2%Bi, (d) 1%Ce e 2%Bi e (e) 0,5%Ce e 2%Bi. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos simultaneamente. O eixo x representa o eixo dos comprimentos de onda de emissão, o y das energias de excitação e o z a intensidade. Note que para cada energia de excitação há um espectro em comprimentos de onda de emissão.

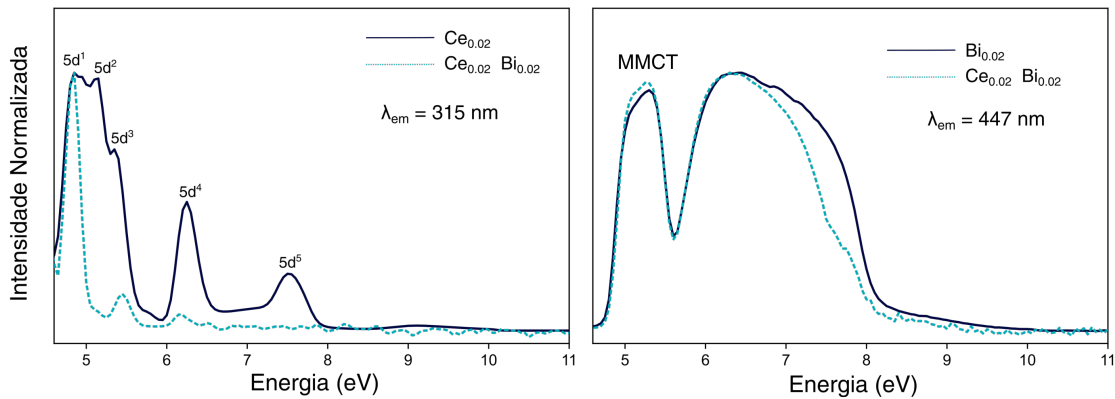
Nota-se que é possível induzir emissão de ambos os íons, cério e bismuto, na amostra codopada, usando uma energia de excitação de 4,9 eV (Figura 5.3). Os íons de cério e bismuto apresentam espectros de emissão característicos de cada íon nas amostras dopadas. O espectro do cério consiste em um pico com máximo de emissão em torno de 315 nm (Figura 5.3). Já o espectro do bismuto, apresentam uma banda larga com máximo em torno de 447 nm (Figura 5.3). Portanto, analisando o espectro de emissão da amostra codopada, ao utilizar 4,9 eV de energia para excitá-la, parece que o sinal emitido é composto por uma sobreposição dos comprimentos de onda de emissão referentes a cada íon.



**Figura 5.3:** Espectros de emissão para as amostras do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas com (a) 2%Ce, (b) 2%Bi e (c) 2%Ce, 2%Bi

Observou-se também, nos espectros excitação, que a presença do íon de bismuto, na matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , modifica as transições dos estados  $5d$  do íon de cério. As transições  $5d^2, 5d^2, 5d^4, 5d^5 \rightarrow 4f$  do  $\text{Ce}^{3+}$ , na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , são praticamente extintas na amostra codopada com  $\text{Bi}^{3+}$ , como pode ser observado na Figura 5.4 (a). Monitorando a emissão em 315 nm do cério, ao comparar os espectros de excitação das amostras dopada com  $\text{Ce}^{3+}$  e codopada com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , é possível observar que as transições do  $\text{Ce}^{3+}$  sofrem mudanças nas intensidades relativas. Na amostra

codopada, a intensidade do pico relacionado ao nível  $5d^1$  do íon  $Ce^{3+}$  se sobressai em relação aos outros, havendo uma diminuição significativa em intensidade para os picos  $5d^2$ ,  $5d^3$ ,  $5d^4$  e  $5d^5$ . Enquanto isso, as transições relacionadas ao íon de  $Bi^{3+}$ , na amostra codopada, não parecem sofrer nenhuma modificação expressiva (Figura 5.4 b).

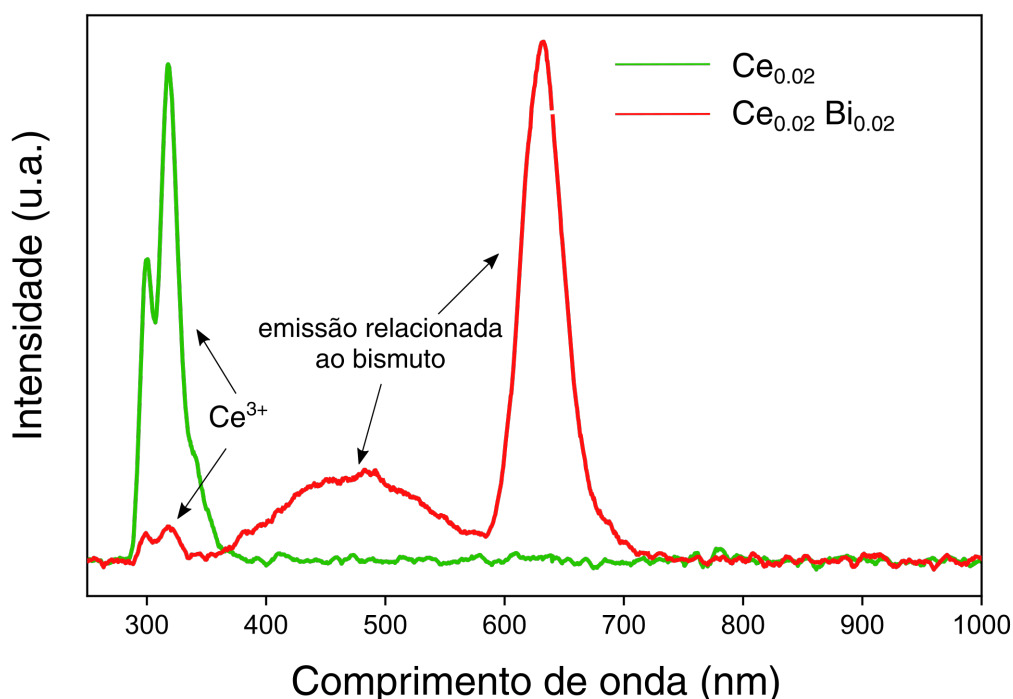


**Figura 5.4:** Comparação dos espectros de excitação das amostras dopadas com a amostra codopada para evidenciar a modificação nos espectros causadas na codopagem. A Figura 5.4 (a) é a comparação com a amostra dopada com cério e a codopada monitorando a emissão em 315 nm (referente ao íon de cério) e a Figura 5.4 (b) é a comparação da amostra dopada com bismuto e a codopada monitorando a emissão em 447 nm (referente ao íon de bismuto)

O ambiente químico no qual se encontram os íons de cério e bismuto proporciona espectros de excitação característicos para ambos os íons. O espectro de excitação, monitorando a emissão em 315 nm, da amostra dopada apenas com  $Ce^{3+}$  apresenta transições do estado fundamental  $4f$  para os 5 níveis de energia desdobrados do estado excitado  $5d$  (Figura 5.4 (a)). Já ao monitorar a emissão em 447 nm do íon de  $Bi^{3+}$ , podemos observar duas bandas de excitação. A primeira, chamada banda *Metal-to-Metal Charge Transfer* (MMCT), é relacionada a uma transição do estado fundamental  $^1S_0$  para o estado do íon de lantânio na estrutura, ou seja, para a banda de condução (BABIN et al., 2016). Enquanto que a segunda parece ser a sobreposição das transições do estado fundamental para os excitados dentro da banda de condução,  $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ ,  $^3P_1$ .

### 5.3 Radioluminescência

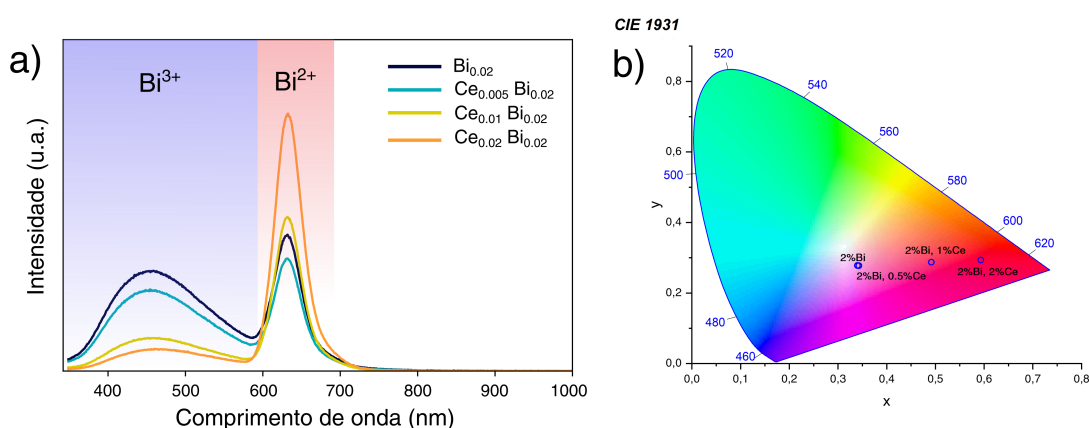
No estudo de um material cintilador é fundamental conhecer como o material converte energia da radiação ionizante (no nosso caso raios X) em fótons de luz com energias mais baixas. Ao incidir raios X na amostra, estamos fornecendo energia suficiente para induzir a criação de um grande número de pares elétron-buraco, que serão recombinados nos centros de luminescência, dando origem à emissão. Os resultados mostram que a amostra dopada com cério apresenta dois picos de emissão, característicos das transições  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$ . Na amostra codopada com 2%Ce e 2%Bi a emissão do cério se reduz de forma significativa e, além da banda de emissão com máximo em torno de 470 nm, relacionada ao íon de bismuto observada na PL, há um pico bem mais intenso com máximo em 650 nm (Figura 5.5). Assim, na excitação com raios X, nota-se que uma nova região de emissão é induzida, relacionada ao íon de bismuto e identificada como sendo do bismuto na valência 2+.



**Figura 5.5:** Espectros de radioluminescência da amostra dopada com 2%Ce e da codopada com 2%Bi e 2%Ce.

A intensidade de emissão centrada em 650 nm, relacionada ao  $\text{Bi}^{2+}$ , nas amostras codopadas, cresce com o aumento da concentração de cério (Figura 5.6 a). Ao comparar os espectros RL das amostras que possuem bismuto, identificou-se que

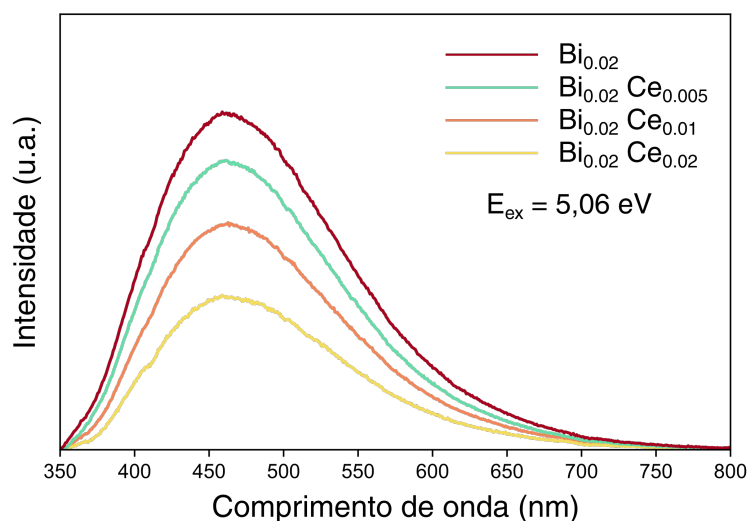
há uma dependência na intensidade de emissão do íon de bismuto em ambas valências ( $2+$  e  $3+$ ) com a concentração de cério. A emissão do  $\text{Bi}^{3+}$  diminui e a do  $\text{Bi}^{2+}$  aumenta, conforme a quantidade de íons de  $\text{Ce}^{3+}$  aumenta, com exceção da amostra codopada com  $0,5\% \text{Ce}$  e  $2\% \text{Bi}$ , sendo a única em que a emissão do  $\text{Bi}^{2+}$  não aumentou, fugindo da tendência, como mostrado na Figura 5.6 (a). Esta dependência da emissão relacionada ao  $\text{Bi}^{2+}$  com a concentração de cério resulta em uma mudança na cor de emissão das amostras, que tende ao vermelho conforme a quantidade de cério cresce, como pode ser visto na Figura 5.6 (b).



**Figura 5.6:** (a) Espectros de radioluminescência das amostras que possuem bismuto. (b) Diagrama de coordenadas cromáticas CIE obtido a partir dos espectros de RL para todas as amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas

### 5.3.1 PL após irradiação com raios X

O processo de conversão de  $\text{Bi}^{3+}$  em  $\text{Bi}^{2+}$  com a exposição aos raios X é reversível, ou seja, só ocorre durante a interação com os raios X (Figura 5.7). Após irradiar as amostras, por 2 minutos, com raios X e depois obter os espectros de emissão de fotoluminescência foi possível observar apenas a emissão relacionado ao  $\text{Bi}^{3+}$ . Isso significa que o surgimento dos íons de  $\text{Bi}^{2+}$  acontece apenas enquanto os raios X estão interagindo com os íons da amostra. Cessada a irradiação, todos os íons de bismuto voltam aos seus estados de valência original  $3+$ .

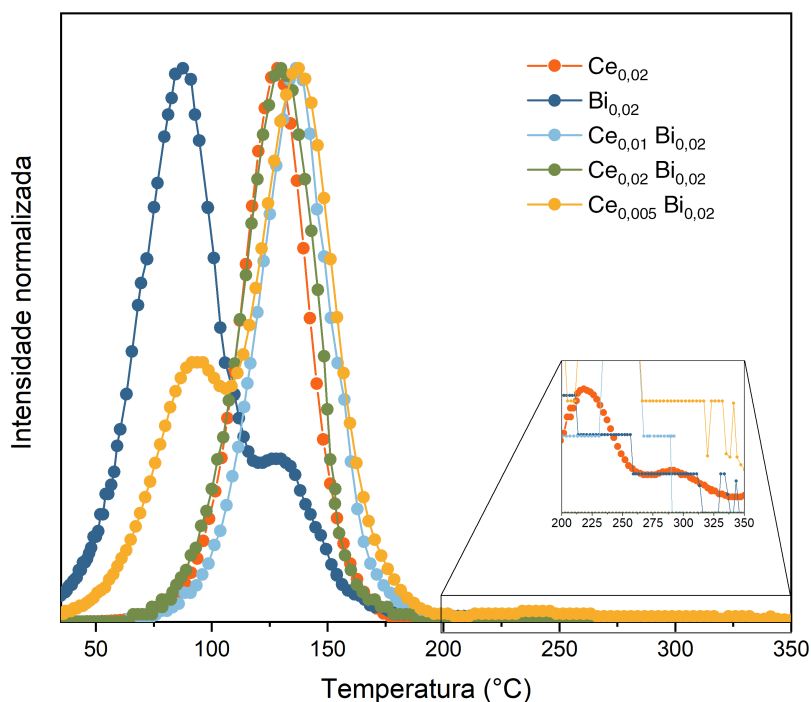


**Figura 5.7:** Espectros de fotoluminescência monitorados na região de emissão relacionada ao bismuto na matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Os espectros foram adquiridos após uma interação das amostras com raios X por 2 minutos.

## 5.4 Termoluminescência

A emissão das amostras ocorre de maneira diferente a depender do tipo de radiação utilizada na excitação. Na PL, o espectro de emissão da amostra codopada apresenta a contribuição de ambos íons,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , enquanto na RL, o espectro da amostra codopada quase não tem contribuição do íon de  $\text{Ce}^{3+}$  e, além da região relacionada ao  $\text{Bi}^{3+}$ , também há o surgimento de outra região relacionada a emissão do  $\text{Bi}^{2+}$ . Isso acontece porque com fótons de raios X é possível induzir — além das transições dos pares elétron-buraco entre os níveis dos centros de luminescência e as transições diretas —, transições entre os níveis de defeitos presentes na estrutura. Assim, uma parte importante no entendimento do mecanismo de luminescência é determinar o papel dos níveis de defeitos passíveis de aprisionar portadores de carga na estrutura do material. Para induzir o aprisionamento dos portadores de carga, as amostras foram expostas aos raios X, por um tempo de 1 minuto para a dopada apenas com cério e 10 minutos para as amostras com bismuto. Para induzir a liberação, aqueceu-se as amostras em um intervalo de temperatura de 25 a 400 °C, a uma taxa constante de 3,7 °C/s. A amostra dopada apenas com 2% de bismuto possui dois picos, sendo o primeiro o mais intenso, centrado em 88 °C e o segundo centrado em 128 °C (Figura 5.8). Para, a amostra codopada com 0,5% de cério e 2% de bismuto também observou-se dois picos TL, centrados em 94 e 138 °C, entretanto, uma inversão nas intensidades relativas entre

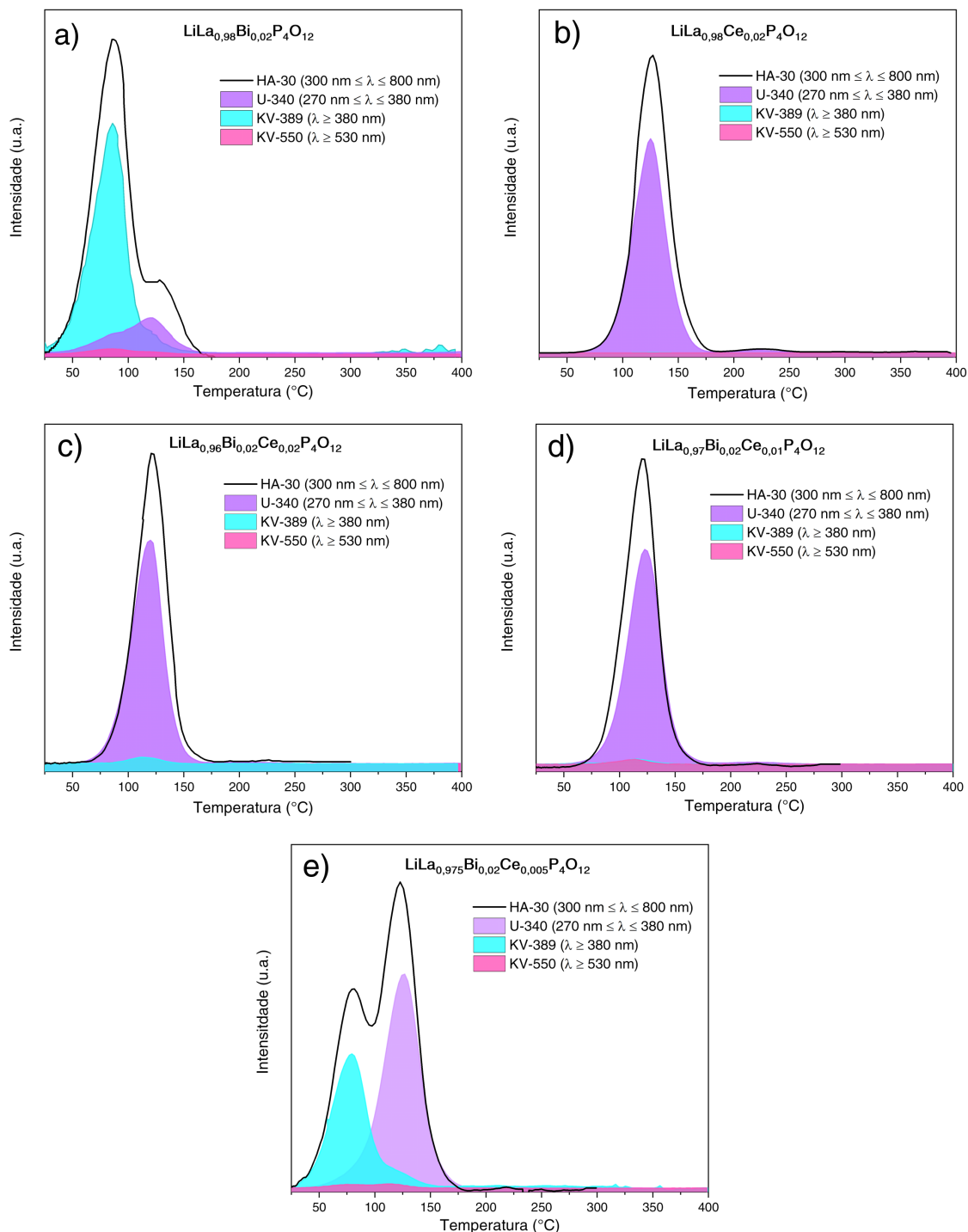
os dois picos foi observada (Figura 5.8). Nas amostras dopada apenas com 2% de cério há um pico TL centrado em 128 °C e outros, com intensidades menores, em 218 e 289 °C. Já nas amostras codopadas com 1% de cério, 2% de bismuto e 2% de cério, 2% bismuto apenas um pico TL é observado, centrados em 136 e 128 °C respectivamente (Figura 5.8).



**Figura 5.8:** Curvas de termoluminescência para as amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas com cério e bismuto.

Para determinar qual o papel de cada íon dopante na composição da curva TL, foram utilizados filtros ópticos que selecionam os comprimentos de onda relacionados com a emissão do cério e do bismuto, na matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Desta forma, com a utilização dos filtros, há a possibilidade de observar como os níveis relacionados aos íon dopantes participam no processo de recombinação após o processo de liberação dos portadores de carga dos níveis de armadilha, induzido pela energia térmica. As amostras dopada com 2% bismuto e codopada com 0,5% de cério e 2% de bismuto, apresentam dois picos TL, o primeiro é composto por comprimentos de onda acima de 380 nm, relacionados com a emissão do íon de bismuto, enquanto o segundo, por comprimentos de onda no intervalo entre 270 e 380 nm, relacionados ao íon de cério (Figura 5.9). Já as amostras codopadas com 2% de cério, 2% de bismuto e 1% de cério, 2% de bismuto e a dopada com 2% de cério, possuem um único pico TL composto por com-

primentos de onda no intervalo de emissão do íon de cério na matriz do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , entre 270 e 380 nm (Figura 5.9).



**Figura 5.9:** Contribuição dos comprimentos de onda de emissão relacionados aos íons de cério e bismuto nos picos de termoluminescência das amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas com 2%Bi (a), 2%Ce (b), 2%Bi 2%Ce (c), 2%Bi 1%Ce (d) e 2%Bi 0,5%Ce. O filtro óptico HA-30 permite a detecção de fótons no intervalo entre 300 e 800 nm; o U-340, entre 270 e 380 nm; o KV-389, maiores que 380 nm; o KV-550, maiores que 530 nm.

O íon de cério, em concentrações suficientes, aparenta criar estados de energia que impedem a recombinação de elétrons no centro luminescente relacionado com a emissão do  $\text{Bi}^{3+}$  (Figura 5.9 (c) e (d)). Os espectros TL mostram que a partir de 1% de concentração de cério, se reduz a probabilidade de recombinação no centro relacionado à emissão do íon de  $\text{Bi}^{3+}$  (Figura 5.9 (c)). Isso porque para as amostras com concentrações de cério maiores que 1% não há contribuição da emissão relacionada ao íon de  $\text{Bi}^{3+}$  no sinal termoluminescente.

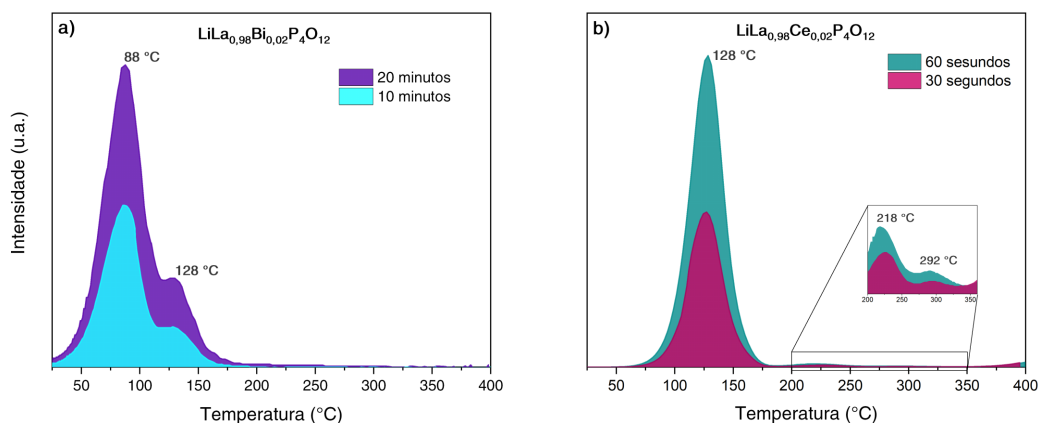
O processo de recombinação ocorre de maneira diferente a depender da ordem cinética dos portadores de carga, podendo a emissão do pico TL possuir um atraso se, após a liberação da armadilha, o portador voltar para armadilha. Para determinar a ordem cinética, podemos observar como a variação da concentração de portadores influencia na posição de máximo dos picos TL. Para induzir esta variação, é necessário variar o tempo de irradiação, que está relacionado com a dose depositada. Numa curva TL, a temperatura em que ocorre o máximo ( $T_m$ ) de intensidade depende da energia,  $E$ , e do fator de frequência,  $s$  (MCKEEVER, 1985):

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp \left\{ -\frac{E}{kT_m} \right\} \quad (5.1)$$

Quando a cinética é de primeira ordem, a concentração de portadores de carga,  $n$ , não influencia na posição de  $T_m$ , enquanto que para cinética de segunda ordem,  $s$  depende de  $n$  (MCKEEVER, 1985). Sendo assim, se ao variar a dose depositada, e consequentemente a concentração de portadores de carga, a curva não variar a posição do pico TL, a cinética dos portadores de carga é de primeira ordem.

Nesse sentido, medidas de TL com diferentes doses foram realizadas para todas as amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas, a fim de obter indícios da ordem cinética. As curvas para as amostras dopada com 2% de bismuto e dopada com 2% de cério são mostradas nas Figuras 5.10 (a) e (b), que seguem o mesmo comportamento das outras amostras, apresentadas no Anexo 6. Pode-se observar que, ao variar o tempo de irradiação entre 10 e 20 minutos, para a amostra dopada com bismuto, e 30 e 60 segundos, para a dopada com cério, as curvas sofrem mudança apenas na intensidade, enquanto que a posição dos picos permanecem essencialmente a mesma (Figura 5.10). Portanto, essa análise indica que os portadores de carga seguem o modelo de primeira ordem. Assim, uma vez que os portadores de carga são liberados dos níveis

de armadilha, há uma maior probabilidade deles se recombinarem nos centros de luminescência, enquanto que a probabilidade deles retornarem aos níveis de armadilha, sem que haja outra irradiação, é menor.



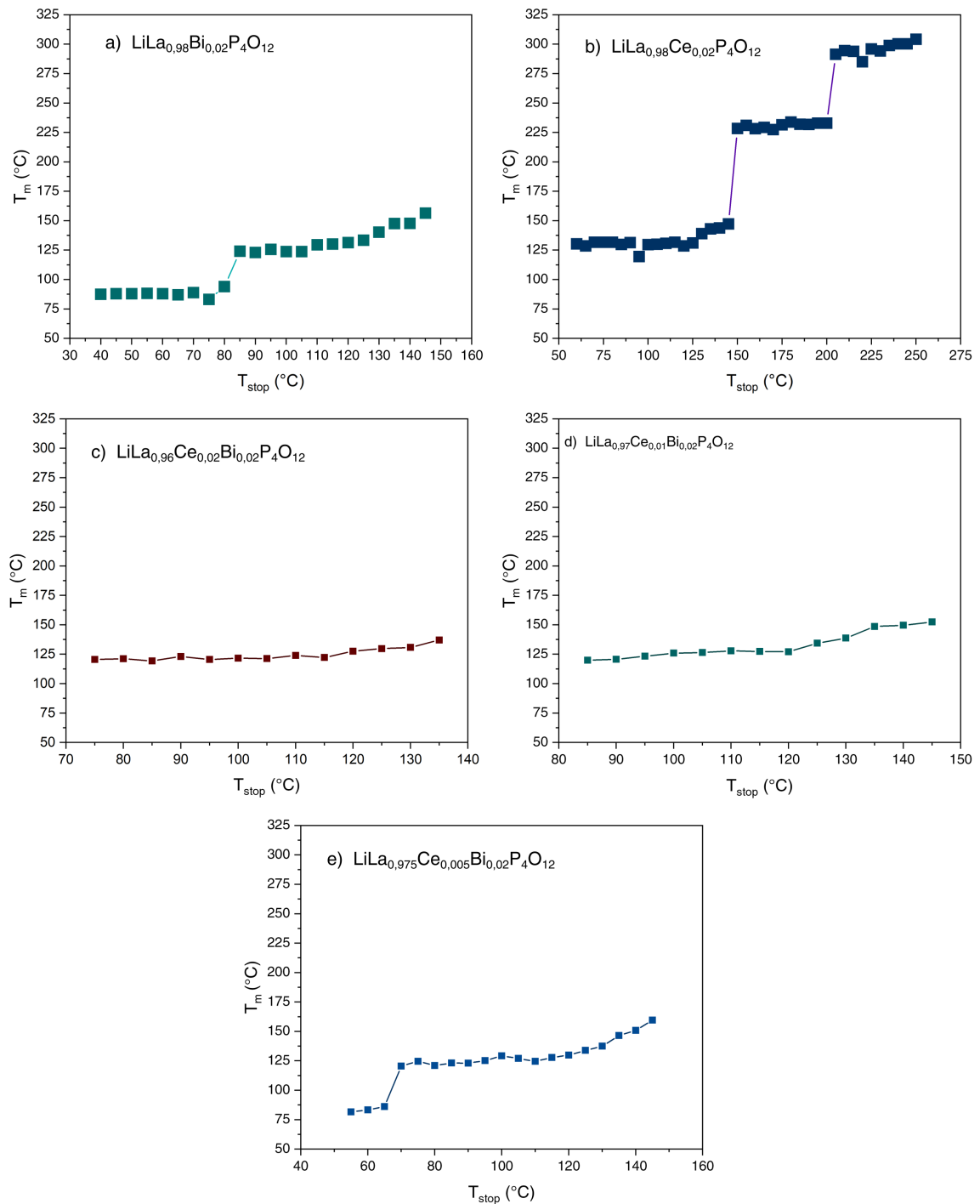
**Figura 5.10:** Efeito da variação da dose de raios X depositada nas amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopada com (a) bismuto e (b) cério

### 5.4.1 Aquecimentos parciais

Um método usado para identificar a quantidade de picos presentes na curva TL, que geralmente é composta pela sobreposição de diferentes picos, é monitorar a temperatura em que ocorre a temperatura do máximo do pico TL ( $T_m$ ) em função da temperatura máxima utilizada para aquecer as amostras ( $T_{stop}$ ). Nesse processo, a amostra é irradiada e aquecida parcialmente até a temperatura  $T_{stop}$ , em seguida a amostra é resfriada naturalmente até a temperatura ambiente e, na sequência, aquecida novamente para leitura de toda a emissão TL e anotado a temperatura  $T_m$  do primeiro pico TL. O procedimento foi realizado sucessivas vezes, usando passos de 5 °C, com taxa de aquecimento de 3,7 °C/s, usando a relação de  $T_{stop} < T_m$ .

Os gráficos foram construídos através do plot de  $T_{stop}$  vs  $T_m$ . Para a amostra dopada com 2% de cério (Figura 5.11 (b)), é possível observar três regiões no gráfico, cada uma com um comportamento aproximadamente constante. A amostra dopada apenas com 2% de bismuto apresenta duas regiões distintas no gráfico (Figura 5.11 (a)), assim como a codopada com 0,5% de cério e 2% de bismuto (Figura 5.11 (e)). Já para as amostras codopadas com 2% de cério, 2% de bismuto e 1% de cério, 2% de bismuto, não há um agrupamento de pontos formando regiões distintas, como aconteceu nas

outras amostras, apesar disso é possível observar que há uma razoável tendência de comportamento crescente, quase linear (Figura 5.11 (c) e (d)).



**Figura 5.11:** Gráfico de  $T_m$  vs  $T_{stop}$  para a mostra de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopada com  $\text{Bi}^{3+}$  (a) e com  $\text{Ce}^{3+}$  (b)

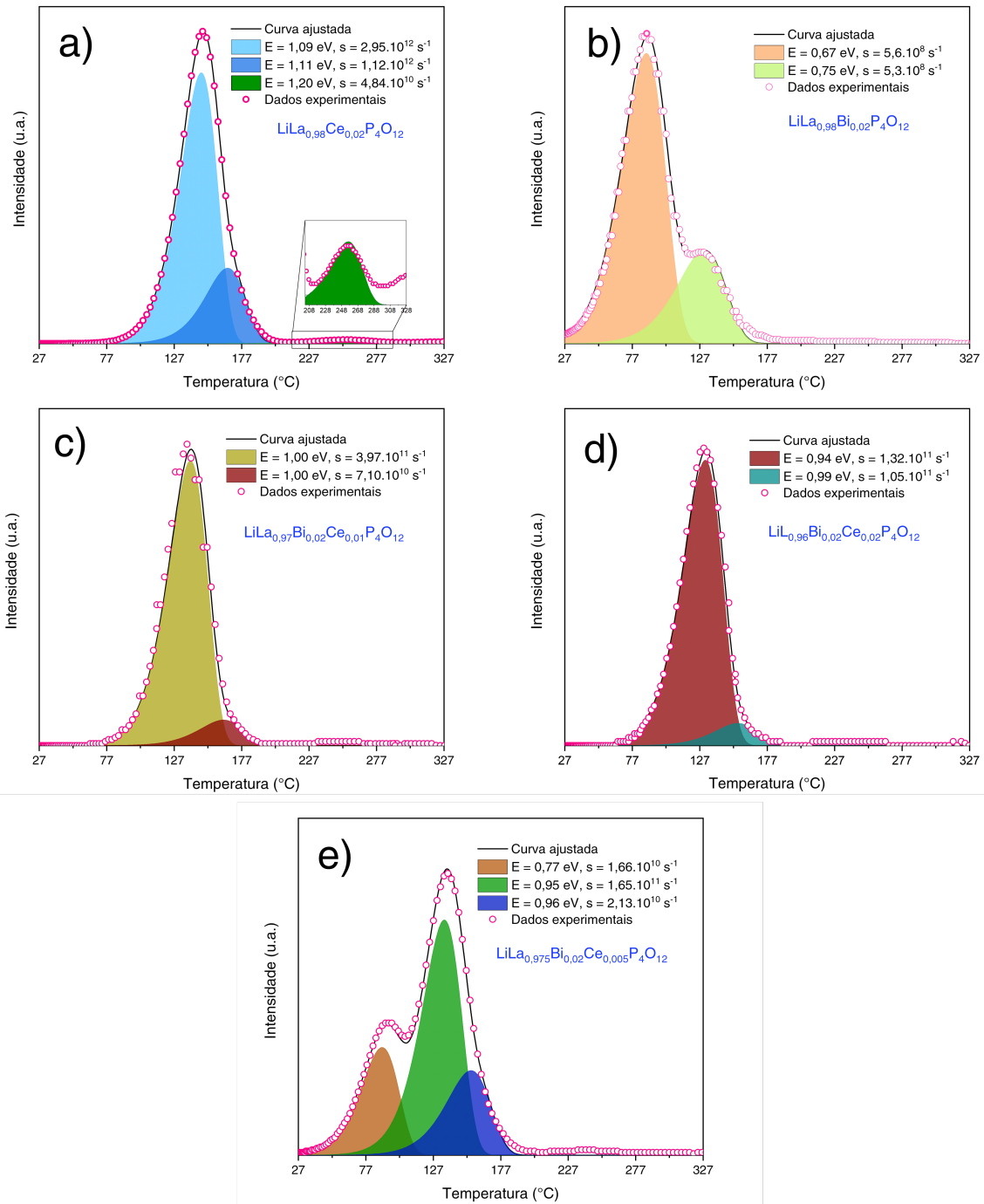
Em um gráfico de  $T_m$  vs  $T_{stop}$  cada região de pontos é associada com um pico TL (MCKEEVER, 1985). Quando o comportamento dessas regiões é aparentemente constante e bem definido, isso implica que para cada pico correspondente às regiões, a cinética dos portadores de carga é de primeira ordem. Quando não é possí-

vel fazer a distinção das regiões e o comportamento dos pontos é linear, isso significa que os picos não podem ser resolvidos e que estão muito próximos. Nesse caso, a ordem cinética pode ser de primeira ou segunda ordem (MCKEEVER, 1985). Para as amostras dopadas com 2% de bismuto, 2% de cério e codopada com 0,5% de cério, 2% de bismuto, o número de picos TL (Figura 5.8) está de acordo com a quantidade de regiões observadas nos gráficos de  $T_m$  vs  $T_{stop}$  (Figura 5.11).

O segundo pico das amostras dopadas com 2% de bismuto (Figura 5.9 (a)) e codopada com 0,5% de cério (Figura 5.9 (e)) possui a contribuição de comprimentos de onda de emissão relacionada ao íon de cério. Nos gráficos de  $T_m$  vs  $T_{stop}$  nota-se que os pontos da segunda região desses gráficos, para essas amostras, apresentam um comportamento parecido com os pontos observados nas amostras codopadas que possuem 1 e 2% de cério. Isso indica que quando o íon de bismuto está presente na estrutura, ele modifica a forma como estão distribuídos os níveis de armadilha relacionados a emissão cério na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Essa análise leva em consideração que o perfil das curvas  $T_m$  vs  $T_{stop}$  das amostras codopadas com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  difere de forma significativa do que foi observado para a amostra dopada apenas com cério, que possui um comportamento de escada com 3 degraus, característicos de picos de primeira ordem, de acordo com (MCKEEVER, 1985).

#### 5.4.2 Ajuste das curvas TL

O ajuste teórico das curvas experimentais de TL é uma ferramenta útil para estimar os valores de  $E$  relacionados a cada pico. Além disso, é possível identificar que os picos que aparentam ser únicos na verdade podem ser compostos por dois ou mais picos. Nesse caso, os picos estão muito próximos e acabam sendo sobrepostos não sendo possível resolvê-los numa medida. Esse é o caso para os picos relacionados à emissão TL das amostras estudadas nessa dissertação. Tanto para a amostra dopada apenas com cério, quanto para as codopadas, é possível observar que o pico relacionado aos comprimentos de onda de emissão do cério, como mostrado anteriormente e na Figura 5.9, são compostos por dois picos, um mais intenso que o outro (Figura 5.12). Apesar do segundo pico da curva TL para amostra dopada com bismuto ser, possivelmente, devido a uma contaminação com cério, ele foi razoavelmente bem ajustado por um único pico (Figura 5.12 (b)).



**Figura 5.12:** Ajuste teórico para amostras de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopadas e codopadas. A obtenção dos parâmetros foi feita utilizando o programa *GlowFit* (PUCHALSKA; BILSKI, 2006)

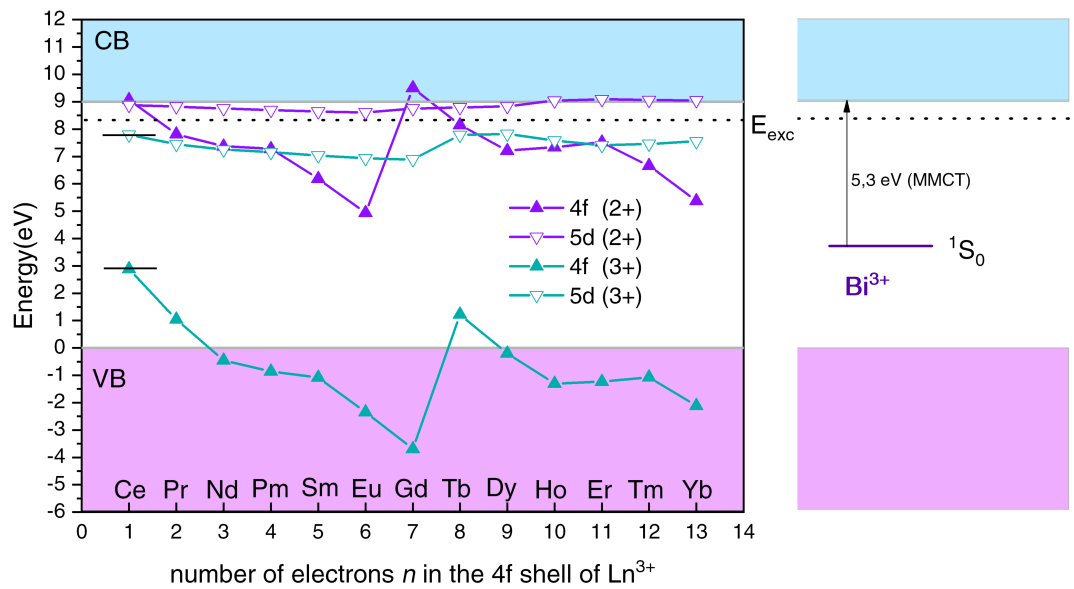
Os picos relacionados com a emissão do bismuto parecem ser devido a níveis rasos de armadilha (Figura 5.12). Com o ajuste, foi possível estimar a energia de ativação do primeiro pico da amostra dopada apenas com bismuto como sendo igual a 0,67 eV. Enquanto que para amostra codopada com 0,5% de cério, a energia de ativação do primeiro pico foi estimada como sendo 0,77 eV. Isso implica que os níveis de

armadilhas estão bem próximos das bandas, característica que faz com que eles sejam considerados níveis de armadilha rasos (LYU; DORENBOS, 2018).

## 5.5 Diagrama níveis de energia

O processo de cintilação, assim como o processo de emissão TL de um sólido cristalino dopado com íons ativadores, depende da posição dos estados excitado e fundamental dos níveis de energia na estrutura de bandas. Com o intuito de estimar a localização dos níveis de energia do  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , utilizou-se o modelo HRBE (DORENBOS, 2012). Para tal, foram utilizados os dados espectroscópicos obtidos na literatura e resultados obtidos no presente estudo para escrever um esquema de níveis de energia para a estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , seguindo o método descrito no Capítulo 3.

O digrama construído (Figura 5.13) possui linhas roxas, que representam os níveis de energia dos íons na valência 2+ enquanto as linhas verdes, os na valência 3+. Além disso, os triângulos preenchidos representam os estados 4f dos íons terras raras, enquanto os triângulos vazios, os estados 5d. Com base no modelo é possível estimar que o nível  $5d^1$  do  $\text{Ce}^{3+}$  pode atuar como armadilha de elétrons, estando 1,2 eV abaixo da banda de condução. No entanto, isso pode não ser o caso, já que para que o  $\text{Ce}^{3+}$  capture um elétron ele se transforma em  $\text{Ce}^{2+}$ , que é instável. Enquanto o nível 4f, em torno de 2,9 eV acima da banda de valência, pode atuar como armadilha de buracos. Além disso, usando a energia da banda *MMCT* no espectro de excitação do bismuto (Figura 5.4 (b)), foi possível fazer a localização do nível  $^1S_0$  do  $\text{Bi}^{3+}$ , que fica localizado 3,7 eV acima da banda de valência, podendo atuar como armadilha profundas de buracos (Figura 5.13).



**Figura 5.13:** Diagrama dos níveis de energia dos estados 4d e 5d dos íons lantanídeos bi e trivalentes na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$

## Capítulo 6

### Discussão

Os íons dopantes utilizados possuem o mesmo estado de valência do  $\text{La}^{3+}$  na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Como a dopagem é feita em relação ao íon de  $\text{La}^{3+}$ , a substituição ocorre no sítio do  $\text{La}^{3+}$ . Assim, não se espera que nenhum mecanismo de compensação de carga seja necessário nas dopagens realizadas. Além disso, os dopantes possuem um raio iônico similar ao do  $\text{La}^{3+}$  no número de coordenação 8. O raio do  $\text{Ce}^{3+}$  é 1.14 Å, o do  $\text{Bi}^{3+}$  é 1.17 Å e o do  $\text{La}^{3+}$ , 1.16 Å<sup>1</sup>. Com isso, não se espera um grande desvio angular dos picos de difração em relação à estrutura padrão de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ . Estando de acordo com o observado nos padrões de difração medidos, já que todos os picos estão bem alinhados ao padrão do obtido no ICSD para a o  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  (Fig. 5.1). A fase secundária do  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  observada parece ser referente a formação de um sistema eutético. Neste caso, um sistema homogêneo de duas substâncias é formado quando a temperatura atinge um valor menor que a temperatura de fusão dos seus constituintes (PELTON, 2019). Para a estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , a temperatura em que há formação do sistema eutético com a fase de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  é 640 °C (MOKHTAR MAAMOURI; KBIR ARIGUIB; TRABELSI, 1981).

A emissão de ambos os íons nas amostras dopadas apenas com cério ou bismuto ocorreu no mesmo intervalo observado em estudos anteriores. A emissão do cério observada por Suzart et al (SUZART et al., 2018) também corresponde a região que foi observada no no presente trabalho trabalho, com máximo em torno de 315 nm, quando excitada com 5,2 eV (Figura 5.3). Assim como a emissão relacionada ao íon de bismuto, com máximo em 447 nm, quando excitada com 5,1 eV (Figura 5.3),

---

<sup>1</sup><http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php?Element=Bi,Ce,La>

que também foi observada por Babin et al. (BABIN et al., 2016). Assim, na amostra codopada, ao excitar com 4,9 eV, o espectro de emissão aparenta ser uma sobreposição referente ao espectro de cada íon dopante presente na estrutura (Figura 5.3). Portanto, a energia de 4.9 eV é capaz de induzir transições, simultaneamente, em ambos os íons. Entretanto, esse efeito de sobreposição dos sinais de cada íon, só é observado nessa região de energia de excitação, em 4,9 eV. Para outras energias, não é possível observar a emissão relacionada com o íon de cério (Figura 5.2).

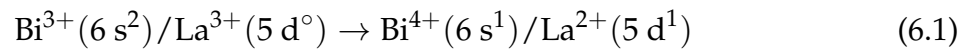
A extinção de algumas transições relacionadas ao íon de  $Ce^{3+}$  na amostra codopada, indica que há uma menor probabilidade de induzi-las na presença do  $Bi^{3+}$ . A emissão de ambos íons na amostra codopada ocorre sob excitação em 4,9 eV, que está relacionada com a transição  $4f \rightarrow 5d^1$  do  $Ce^{3+}$ . Já as transições  $4f \rightarrow 5d^2, 5d^3, 5d^4, 5d^5$  possuem energias acima de 5,3 eV (energia necessária para induzir a transição  $^1S_0 \rightarrow BC$  (MMCT) do íon de  $Bi^{3+}$ ). Com isso, excitando a amostra codopada com energias acima de 5,3 eV há uma maior probabilidade de induzir a transição MMCT em vez das transições entre os níveis do íon de  $Ce^{3+}$ , o que resulta na diminuição da intensidade das transições entre os níveis acima do  $5d^1$ , no espectro de excitação (Figura 5.4).

Outra possibilidade para a aparente extinção das transições do  $Ce^{3+}$ , pode estar relacionada com a simetria do íon de cério na estrutura do  $LiLaP_4O_{12}$ . Como a amostra dopada apenas com  $Ce^{3+}$  apresenta um espectro de excitação com as transições do estado fundamental para os cinco estados desdobrados do nível excitado  $5d$  (Figura 5.4), isso indica que o sítio no qual o cério se encontra tem baixa simetria. Dessa forma, quando o bismuto é adicionado na estrutura, em vez das transições serem simplesmente extintas, o que pode estar é um agrupamento das transições causada pela possível aumento de simetria causada pelo íon de bismuto.

Já durante a irradiação com fótons de raios X, como a energia é maior (em torno de 45 keV) o íon de cério é ionizado e seus elétrons — além dos elétrons da estrutura — têm a chance de serem capturados pelo íon de  $Bi^{3+}$ , criando  $Bi^{2+}$  no estado excitado. Como o íon de cério é ionizado, ele se torna  $Ce^{4+}$ , que não possui atividade óptica e, portanto não contribui no espectro RL. Eventualmente, ainda é possível que haja transições relacionadas ao íon de  $Ce^{3+}$ , dando uma pequena contribuição no espectro (Figura 5.5). Portanto, quanto maior a quantidade de  $Ce^{3+}$ , mais elétrons estarão disponíveis para serem transferidos para o  $Bi^{3+}$ , convertendo-o em  $Bi^{2+}$  e, con-

sequentemente, induzindo mais emissões com máximo em 650 nm. Essa suposição estaria de acordo com o que foi observado na RL (Figura 5.6), já que a emissão do  $\text{Bi}^{2+}$  aumenta em intensidade conforme a concentração de cério aumenta. Isso significa que, durante a irradiação com raios X, o cério atua como um potencializador da emissão em 650 nm relacionada ao  $\text{Bi}^{2+}$ .

Por outro lado, a emissão relacionada ao  $\text{Bi}^{3+}$  diminui, conforme a concentração de cério aumenta (5.6). Porém, essa emissão ocorre por conta do decaimento de um excíton em volta do íon  $\text{Bi}^{3+}$ . O processo de criação do excíton tem origem na transferência de elétron do  $\text{Bi}^{3+}$  para íons de  $\text{La}^{3+}$  da estrutura (BABIN et al., 2016):



Nessa transferência, são criados centros de buracos,  $\text{Bi}^{4+}$ , e centros de elétrons,  $\text{La}^{2+}$ . Dessa forma, quando há uma maior concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  na estrutura, haverá menor disponibilidade de centros de  $\text{La}^{3+}$ , já que o  $\text{Ce}^{3+}$  entra no sítio do  $\text{La}^{3+}$ . Isso pode implicar numa menor probabilidade de ocorrer a transferência de elétrons do  $\text{Bi}^{3+}$  para o  $\text{La}^{3+}$  e, portanto, diminuir o mecanismo de criação de excítons, que são os responsáveis pela emissão relacionada ao íon de  $\text{Bi}^{3+}$ . Assim, conforme a concentração do cério aumenta, menor a emissão em 447 nm, atribuída ao decaimento do excíton (Figura 5.6). Esse comportamento também pode ser observado comparando os espectros de emissão, obtidos com a fotoluminescência, nas amostras codopadas, que apresentam uma diminuição na intensidade conforme a concentração de cério vai ficando maior (Figura 5.7).

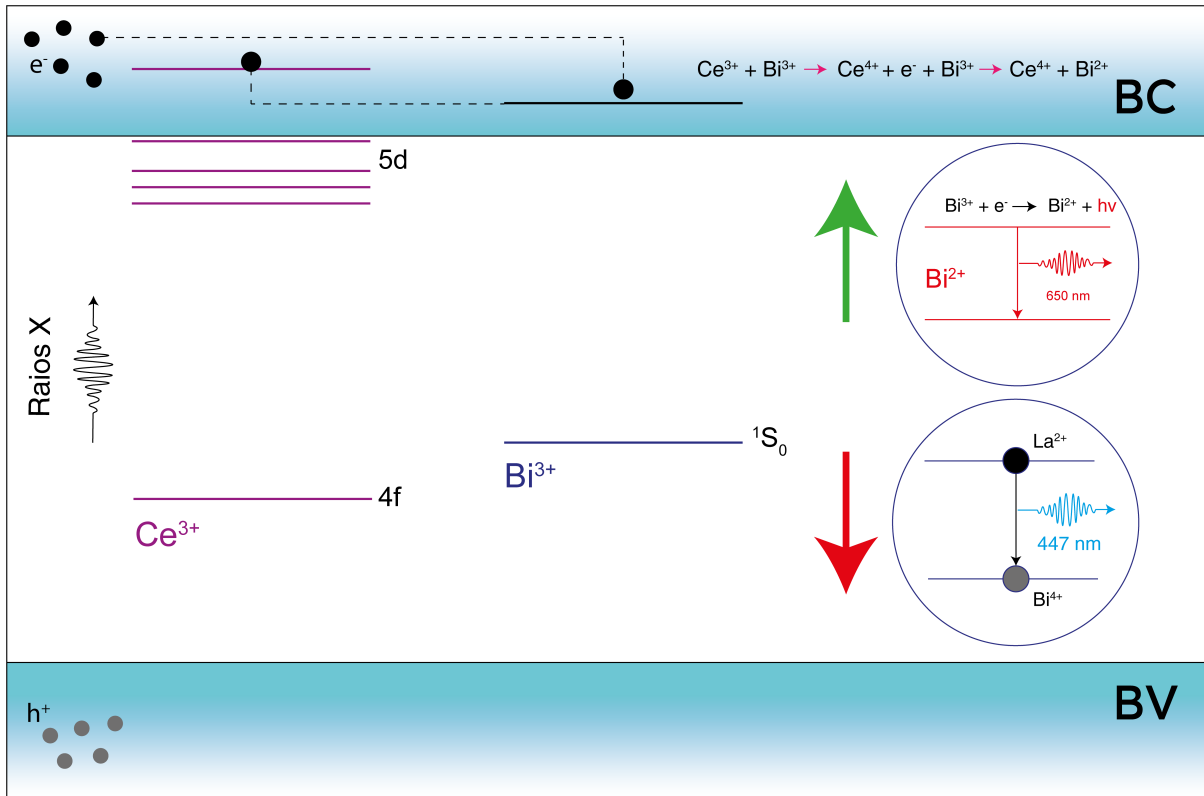
Enquanto isso, na termoluminescência, conforme a concentração de cério aumenta a partir de um determinado ponto, a contribuição no sinal TL vindo de comprimentos de onda de emissão relacionados com o íon de  $\text{Bi}^{3+}$ , desaparece como mostrado na Figura 5.9. A partir de 1% de concentração de  $\text{Ce}^{3+}$ , já não é mais possível observar nenhuma contribuição de emissão em 447 nm, nas curvas. Isso sugere que, em concentrações baixas de cério, é possível que haja centros estáveis relacionados a emissão do excíton, que capturam elétrons e, ao fornecer energia térmica suficiente, é possível induzir a recombinação, gerando a emissão em 447 nm. Entretanto, uma das características da emissão de excítons, é a sua rapidez, sendo quase instantânea. Porém, além dos excítons, é possível que sejam criados centros estáveis de buracos e

elétrons, no processo de transferência entre os íons de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ , que se recombinam via tunelamento (BABIN et al., 2016). Portanto, isso sugere que quando há mais íons de cério, haverá menos criação desses centros, diminuindo as contribuições dessa recombinação nas curvas TL.

As energias de ativação para os picos TL que possuem emissão em 447 nm, estimadas usando o método de ajuste das curvas, foram 0,67 e 0,77 eV (Figura 5.12). É possível que o estado de armadilha relacionado a essas energias seja originado de algum defeito intrínseco ou algum centro de elétron estável criado durante a transferência de elétrons do  $\text{Bi}^{3+}$  para o  $\text{La}^{3+}$ . Assim, os elétrons que forma armadilhados nesses níveis são liberados, com o fornecimento de energia térmica, e se recombinam com os centros de buracos, dando origem ao pico TL com comprimentos de onda relacionados a emissão do  $\text{Bi}^{3+}$ .

Além disso, é possível observar que a presença do pico com comprimentos de onda relacionados com a emissão do  $\text{Bi}^{3+}$  diminui conforme a concentração de cério aumenta (Figura 5.12), nas curvas TL. Esse comportamento também estaria de acordo com a diminuição da emissão vista nos espectros de RL. Como o cério entra no sítio do lantânio, os processos de transferência entre os íons de bismuto e lantânio diminuem e, a criação dos centros de buracos e elétrons também. Conseqüentemente, os processos de recombinação entre os centros relacionados ocorrem menos, conforme a concentração do cério cresce.

Por fim, um modelo que pode explicar o processo de emissão quando a amostra é excitada com raios X está esquematizado na Figura 6.1. Os estados do íon de cério foram posicionados baseados nos dados obtidos com o digrama HRBE e as energias das transições. O estado excitado do íon de bismuto foi posicionado arbitrariamente usando a informação de que ele se encontra na banda condução, enquanto o estado fundamental foi posicionado utilizando a energia de transição *MMCT*. Nesse modelo, além dos elétrons livres criados pela irradiação com raios X, ionizando os átomos da estrutura, elétrons que estão nos níveis excitados do cério podem ser transferidos para o íon de bismuto. Dessa forma, todos esses elétrons têm a chance de serem capturados pelos estados do íon de bismuto  $3+$ , dentro da banda de condução, e serem transformados em bismuto  $2+$  aumentando sua emissão. Por outro lado, quando a quantidade de íons de cério aumenta isso implica numa menor disponibilidade de íons



**Figura 6.1:** Possível modelo para interpretação dos processos que dão origem a emissão de luz na matriz do LiLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> após interação com raios X.

de lantânio para participarem do processo de transferência de elétrons com o bismuto, diminuindo a formação de excítons e, conseqüentemente, a emissão relacionada ao seu decaimento. Além disso, como elétrons do Ce<sup>3+</sup> são transferidos, ele se transforma em Ce<sup>4+</sup>, que não tem atividade óptica e é estável, já que sua configuração eletrônica é a de um átomo com camada fechada.

## Conclusões

Nesta dissertação, buscou-se entender como os íons de cério e bismuto interagem na estrutura do  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  para induzirem a emissão. A depender da fonte de excitação das amostras, os espectros de emissão possuem comportamentos distintos. No caso da fotoluminescência, a emissão relacionada a ambos íons pode ser observada, mesmo variando a concentração de cério, enquanto a do bismuto é fixada. Por outro lado, na excitação com raios X, os espectros quase não possuem contribuição do cério e sua concentração influencia no comportamento de emissão do íon de bismuto. Além disso, os fótons de raios X induzem uma mudança de valência do íon de bismuto, que resulta numa contribuição da emissão do íon de  $\text{Bi}^{2+}$  no espectro de radioluminescência.

O fato de que a concentração de cério influencia na emissão radioluminescente, proporciona uma maneira de controlar a cor de emissão das amostras, já que quanto maior a quantidade de cério, mais vermelha é a cor da emissão — por conta da maior intensidade de emissão relacionada ao  $\text{Bi}^{2+}$ . Este comportamento pode ser útil para aumentar o leque de materiais cintiladores com potencial para aplicação em sistemas de detecção com maior eficiência em comprimentos de onda na região vermelha do espectro.

Além disso, como a intensidade de emissão relacionada ao éxciton em torno do íon de bismuto decresce com o aumento da concentração de cério, é possível supor que o papel do cério neste comportamento está ligado à substituição dos íons de lantânio da estrutura, que são essenciais para que haja a criação do éxciton. Portanto, a presença do cério parece contribuir de duas maneiras na formação do espectro de emissão das amostras. Primeiro, ao transferir elétrons para o íon de  $\text{Bi}^{3+}$ , transformando-o em  $\text{Bi}^{2+}$ ; segundo, impedindo a rota de transferência de elétrons entre o lantânio e o bismuto — que é a causa da criação do éxciton, e conseqüentemente da emissão relacionada.

Apesar do indício de que os centros de armadilhas relacionados com a emissão do bismuto, nas curvas TL, são referentes aos níveis relacionados a emissão do bismuto, esta interpretação está limitada pela falta de dados que são obtidos em modelagem de defeitos, já que é possível que esses centros de armadilha seja relacionados a níveis de defeitos intrínsecos.

Por fim, com os dados obtidos na aplicação do modelo de Dorenbos e os resultados experimentais de RL foi possível fazer uma estimativa de como ocorre o processo de emissão das amostras quando a fonte de excitação é composta por fótons de raios X. Esse modelo pode ser útil em ajudar a entender os mecanismos por trás da emissão de materiais nos quais os íons de cério e bismuto possuam um comportamento parecido, fornecendo um mecanismo de comparação e até mesmo ajudando em possíveis previsões do comportamento de emissão que resulta da interação dos íons de cério e bismuto.

## Referências bibliográficas

ANDRADE, A. B.; VALERIO, M. E. Structural and optical properties of the nanopowder of the Eu<sup>3+</sup> doped LiLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> produced by sol gel route. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 55–60, 2014. Proceedings of the 17th Solid State Dosimetry Conference (SSD17). ISSN 1350-4487. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.04.014>. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350448714001097>>.

ANDRADE, A. B. **Síntese, caracterização estrutural e óptica de compostos fosfatos e fluoretos micro e nanoestruturados**. Jul. 2016. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Sergipe, <https://ri.ufs.br/handle/riufs/5267>.

ASHCROFT, N. et al. **Solid State Physics**. [S.l.]: Holt, Rinehart e Winston, 1976. (HRW international editions). ISBN 9780030839931. Disponível em:

<<https://books.google.com.br/books?id=1C9HAQAATAAJ>>.

AWATER, R. H. P.; DORENBOS, P. X-ray Induced Valence Change and Vacuum Referred Binding Energies of Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>2+</sup> in Li<sub>2</sub>BaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 28, p. 15114–15118, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05312.

eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05312>. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05312>>.

— The Bi<sup>3+</sup> 6s and 6p electron binding energies in relation to the chemical environment of inorganic compounds. **Journal of Luminescence**, v. 184, p. 221–231, 2017. ISSN 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.021>.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231316313011>>.

AWATER, R. H.; NIEMEIJER-BERGHUIJS, L. C.; DORENBOS, P. Luminescence and charge carrier trapping in YPO<sub>4</sub>:Bi. **Optical Materials**, v. 66, p. 351–355, 2017. ISSN

0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.032>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346717301027>>.

BABIN, V. et al. Luminescence and excited state dynamics in Bi<sup>3+</sup>-doped LiLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> phosphates. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 324–330, 2016. ISSN 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.012>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231315301861>>.

BALDACCHINI, G. Defect Centers in Insulating Solids, Optical Properties of. In: BASSANI, F.; LIEDL, G. L.; WYDER, P. (Ed.). **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**. Oxford: Elsevier, 2005. p. 379–387. ISBN 978-0-12-369401-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00674-4>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123694019006744>>.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. **Luminescent Materials**. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 9783642790171. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=CADtCAAQBAJ>>.

CAPELLETTI, R. Luminescence. In: BASSANI, F.; LIEDL, G. L.; WYDER, P. (Ed.). **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**. Oxford: Elsevier, 2005. p. 178–189. ISBN 978-0-12-369401-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00675-6>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123694019006756>>.

DORENBOS, P. A Review on How Lanthanide Impurity Levels Change with Chemistry and Structure of Inorganic Compounds. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, The Electrochemical Society, v. 2, n. 2, r3001–r3011, nov. 2012. DOI: [10.1149/2.001302jss](https://doi.org/10.1149/2.001302jss). Disponível em: <<https://doi.org/10.1149/2.001302jss>>.

— Determining binding energies of valence-band electrons in insulators and semiconductors via lanthanide spectroscopy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 87, p. 035118, 3 jan. 2013. DOI: [10.1103/PhysRevB.87.035118](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035118). Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.035118>>.

ELECTRONIC band structure. [S.l.: s.n.].

[https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic\\_band\\_structure](https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure). Acesso em 05-01-2022.

GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to Quantum Mechanics**. 3. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018. DOI: 10.1017/9781316995433.

KRASNIKOV, A. et al. Luminescence Spectroscopy and Origin of Luminescence Centers in Bi-Doped Materials. **Crystals**, v. 10, n. 3, 2020. ISSN 2073-4352. DOI: 10.3390/cryst10030208. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4352/10/3/208>>.

LIMA SOUSA, L. L. de. **ESTUDO DA DUPLA PEROVSKITA  $La_2MnFeO_6$  PREPARADA POR REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO**. Jul. 2018. Tese (Doutorado) – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

LINHA DE LUZ TGM. [S.l.: s.n.]. <https://www.lnls.cnpem.br/facilities/tgm/>. Accessed: 31-01-2022.

LYU, T.; DORENBOS, P. Bi<sup>3+</sup> acting both as an electron and as a hole trap in La-, Y-, and LuPO<sub>4</sub>. **J. Mater. Chem. C**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 6240–6249, 23 2018. DOI: 10.1039/C8TC01020J. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8TC01020J>>.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1985. (Cambridge Solid State Science Series). DOI: 10.1017/CB09780511564994.

MOKHTAR MAAMOURI, F.; KBIR ARIGUIB, N.; TRABELSI, M. Etude du systkme La(P3O9)- LiP03 Donnes cristallographiques sur LiLa(P03)4. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 130–132, 1981.

MOUNIR, F. et al. Modeling Li-ion conductivity in LiLa(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> powder. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 13, p. 2593–2600, 2012. ISSN 0921-4526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.03.077>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452612003808>>.

NOVAIS, S. et al. Optical characterization and the energy level scheme for NaYP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Ce, Sm, Eu, Tb, Yb). **Journal of Luminescence**, v. 148, p. 353–358, 2014. ISSN 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.12.054>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231313008909>>.

PAUL LECOQ, A. G. e. M. K. **Inorganic Scintillators for Detector Systems**. [S.l.]: Springer, 2017.

PELTON, A. D. 5 - Thermodynamic Origin of Phase Diagrams. In: — . **Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions**. Edição: Arthur D. Pelton. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 53–84. ISBN 978-0-12-801494-3. DOI:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801494-3.00005-1>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128014943000051>>.

PUCHALSKA, M.; BILSKI, P. GlowFit-a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. **Radiation Measurements**, United Kingdom, v. 41, n. 6, p. 659–664, 2006. RADIATION PROTECTION AND DOSIMETRY. ISSN 1350-4487. Disponível em: <[http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:38012980](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:38012980)>.

SÍNCROTRON. [S.l.: s.n.]. <https://pt.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADncrotron>. Acesso: 02-07-2019.

SUZART, K. F. et al. Development of efficient scintillator materials based on LiLaP4O12 doped with rare earth ions. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 385–390, 2018. ISSN 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.071>.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231318302011>>.

YANAGIDA, T. Study of rare-earth-doped scintillators. **Optical Materials**, v. 35, n. 11, p. 1987–1992, 2013. Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices - Selected papers from PRE'12 Conference. ISSN 0925-3467. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.11.002>. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346712004715>>.

ZHU, J. et al. A Series of Lithium Rare Earth Polyphosphates [LiLn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (Ln = La, Eu, Gd) and Their Structural, Optical, and Electronic Properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2007, n. 2, p. 285–290, 2007. DOI:

<https://doi.org/10.1002/ejic.200600764>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ejic.200600764>. Disponível em: <[https://chemistry-](https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.200600764)

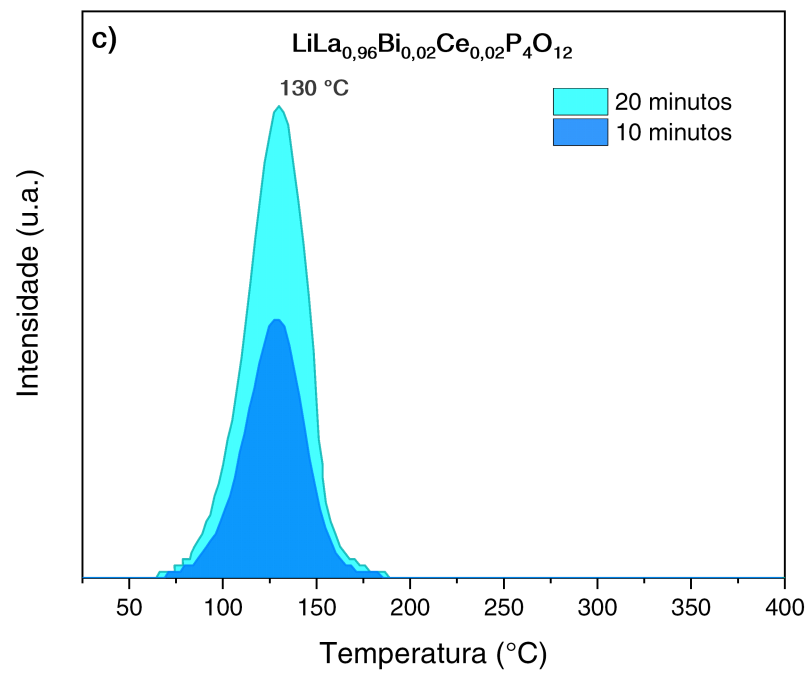
[europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.200600764](https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejic.200600764)>.

ZORENKO, T. et al. Luminescent properties of Ce<sup>3+</sup> doped LiLuP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> tetraphosphate under synchrotron radiation excitation. **Journal of Luminescence**, v. 210, p. 47–51, 2019. ISSN 0022-2313. DOI:

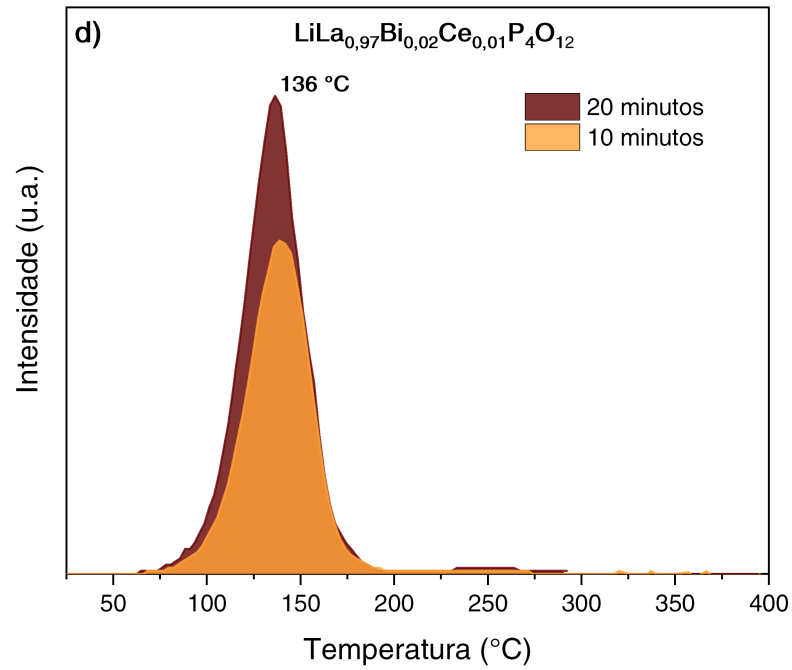
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.016>. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231318317502>>.

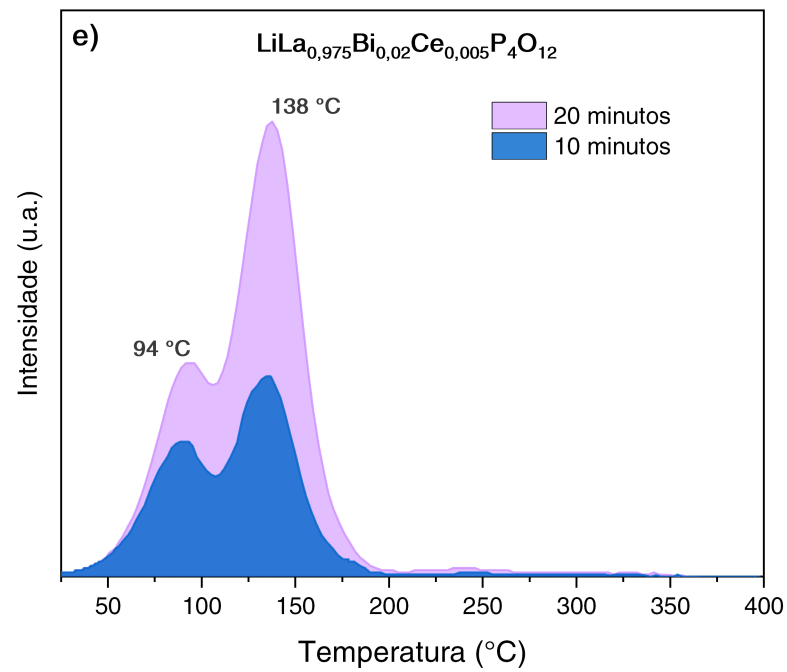
# Anexo



**Figura 6.2:** Efeito da variação da dose de raios X depositada na amostra de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopada com 2% de bismuto e 2% de cério



**Figura 6.3:** Efeito da variação da dose de raios X depositada na amostra de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopada com 2% de bismuto e 1% de cério



**Figura 6.4:** Efeito da variação da dose de raios X depositada na amostra de  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  dopada com 2% de bismuto e 0,5% de cério