



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Ariosvaldo Junior Sousa Silva

**Otimização das propriedades luminescentes do LiAl_5O_8
dopado com európio**

São Cristóvão – SE

2022

Ariosvaldo Junior Sousa Silva

**Otimização das propriedades luminescentes do
 LiAl_5O_8 dopado com európio**

Tese apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal
de Sergipe, para a obtenção do
título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos
Vinícius dos S. Rezende

São Cristóvão – SE

2022

Ariosvaldo Junior Sousa Silva

**Otimização das propriedades luminescentes do
 LiAl_5O_8 dopado com európio**

Tese apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal
de Sergipe, para a obtenção do
título de Doutor em Física.

Dedicatória

*Dedico este trabalho
Aos meus pais (in memoriam)
e minha avó (in memoriam)*

Agradecimentos

Antes de tudo agradeço a Deus por me conceder saúde, sabedoria e a tranquilidade necessária para permanecer firme e conseguir realizar este trabalho, em meio às tantas dificuldades durante este período.

Agradeço a toda minha família, por toda a confiança e suporte concedido para concluir este objetivo. Aos meus pais Ariovaldo (*in memorian*) e Generosa (*in memorian*) minhas maiores referências de amor, carinho, humildade, paciência e educação. A minha avó Francisca (*in memorian*) por todas as orações, broncas e conselhos, que me cativou em todos os momentos. Aos meus irmãos Rogério, Bruno, Leika e Ricardo por todo o apoio prestados a mim nesse período.

Agradeço aos meus amigos de infância e aos que tive a sorte de conhecer ao longo da vida Suelma, Eliogério, Alessio, Sheylla, Marhla, Grazy, Michele, Donizete, Demir, Adriel e Isaías, como também aos meus amigos especiais Maranhão e Alex, obrigado por tudo!

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Vinícius, por toda a competência e disponibilidade ao longo do trabalho.

Agradeço ao grupo de pesquisa GNF e todos os seus integrantes que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho. Agradeço ao CLQM-UFS e CNPEM por ceder o espaço para a realização das medidas, e aos funcionários da secretaria do NPGFI.

Agradeço as instituições UFS, CAPES, CNPq, FAPITEC pelo apoio financeiro

Produção científica no período

Artigos relacionado à tese:

- ✓ **A.J.S. Silva**, T.D. Nascimento, P.A.M. Nascimento, W.S. Silveira, I. da S. Carvalho, M.V. dos S. Rezende, Effect of Dopant Concentrations on the Luminescent Properties of LiAl_5O_8 :Fe Phosphors, *Phys. Status Solidi*. 2000584 (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1002/pssb.202000584>.
- ✓ **A.J.S. Silva**, S.M. de Freitas, P.A.M. Nascimento, I. da S. Carvalho, R. Freire, C.W.A. Paschoal, R.S. Silva, M. V. dos S. Rezende, Non-stoichiometric Ce-doped LiAl_5O_8 phosphors: Synthesis, structural and optical properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18994–19001. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.140>.
- ✓ **A.J.S. Silva**, P.A.M. Nascimento, A.B. Andrade, D. V. Sampaio, B.J.A. Moulton, R.S. Silva, M. V. dos S. Rezende, M. V. Marcos, X-ray excited optical luminescence changes induced by excess/deficiency lithium ions in rare earth doped LiAl_5O_8 , *J. Lumin.* 199 (2018) 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.066>.

Artigos relacionado a outros trabalhos:

- ✓ W.S. Silveira, **A.J.S. Silva**, P.A.M. do Nascimento, I. da S. Carvalho, M.V. do. S. Rezende, Improving the luminescence properties of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors by co-doping Sr^{2+} ions, *Optik (Stuttg)*. 231 (2021) 166363. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166363>.
- ✓ J.M. Santos, J.A. da Silva Santos, **A.J.S. Silva**, L. de los S. Valladares, N.O. Moreno, Synthesis and structural characterization of rare-earth iron garnet: $(\text{Sm}, \text{Gd})_3\text{Fe}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{12}$, *Ceram. Int.* 47 (2021) 18677–18683. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.200>.
- ✓ W.S. Silveira, P.A.M. Nascimento, **A.J.S. Silva**, M.V. do. S. Rezende, Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb^{3+} to Eu^{3+} doped in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153651. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153651>.

-
- ✓ P.A.M. Nascimento, **A.J.S. Silva**, I.S. Carvalho, R.S. Silva, C.W.A. Paschoal, B.J.A. Moulton, D. V. Sampaio, R.S. Freire, M.V. do. S. Rezende, Effects of Li addition on the luminescent properties of $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ excited with X-ray and ultraviolet radiation, *J. Alloys Compd.* 836 (2020) 155388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155388>.
 - ✓ P.A.M. Nascimento, **A.J.S. Silva**, I.S. Carvalho, R.S. Silva, C.W.A. Paschoal, B.J.A. Moulton, D. V. Sampaio, R.S. Freire, M.V. do. S. Rezende, Effects of Li addition on the luminescent properties of $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ excited with X-ray and ultraviolet radiation, *J. Alloys Compd.* 836 (2020) 155388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155388>.
 - ✓ D.A. Hora, **A.J.S. Silva**, P.A.M. Nascimento, D. V. Sampaio, B.J.A. Moulton, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Effect of the amounts of Li^+ additive on the luminescence properties of $\text{LiBaPO}_4\text{:Eu}$ phosphor, *Opt. Mater. (Amst.)* 89 (2019) 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.044>.
 - ✓ W.S. Silveira, **A.J.S. Silva**, P.A.M. Nascimento, M. V. Marcos, Effect of strontium co-doping on luminescent properties of Eu-doped YAG phosphors, *Optik (Stuttg.)* 185 (2019) 847–851. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.138>.
 - ✓ V.C. Teixeira, I.F. Manali, T.M. Gallo, D. Galante, D.A.B. Barbosa, C.W.A. Paschoal, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, **A.J.S. Silva**, I.F. Manali, T.M. Gallo, D. Galante, N.S. Ferreira, A.B. Andrade, M.V. do. S. Rezende, Li-self doping effect on the LiAl_5O_8 luminescent properties, *Opt. Mater. (Amst.)* 94 (2019) 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.029>.
 - ✓ P.A.M. Nascimento, **A.J.S. Silva**, I.S. Carvalho, M. V. Marcos, Luminescence varied by selective excitation in Eu^{3+} , Tb^{3+} -doped LiSrPO_4 phosphors for W-LEDs applications, *Opt. Mater. (Amst.)* 96 (2019) 109369. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109369>.
 - ✓ I. da S. Carvalho, **A.J.S. Silva**, P.A.M. Nascimento, B.J.A. Moulton, M.V. do. S. Rezende, The effect of different chelating agent on the lattice stabilization, structural and luminescent properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater. (Amst.)* 98 (2019) 109449. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109449>.
 - ✓ I. da S. Carvalho, **A.J.S. Silva**, P.A.M. Nascimento, B.J.A. Moulton, M.V. do. S. Rezende, The effect of different chelating agent on the lattice
-

stabilization, structural and luminescent properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, Opt. Mater. (Amst). 98 (2019) 109449.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109449>.

- ✓ P.A.M. Nascimento, **A.J.S. Silva**, A.B. Andrade, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Effects of X-ray irradiation on the luminescent properties of Eu-doped LiSrPO_4 phosphors produced using the sol-gel method with glucose, J. Phys. Chem. Solids. 113 (2018) 26–30.

<https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2017.10.009>.

Resumo

O presente estudo evidência a produção, caracterização estrutural e óptica do aluminato de lítio (LiAl_5O_8) puro e dopado com diferentes concentrações de európio, os quais foram produzidas pelo método sol-gel modificado, utilizando a D-(+)-glicose anidra como agente quelante. A análise estrutural foi realizada por meio da difração de raios X (DRX) e pela espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Os resultados de DRX mostram a formação da fase cristalina desejada, estando em conformidade com o padrão cristalográfico definido pelo grupo espacial $P4_332$. Através do refinamento *Rietveld* e do gráfico de *Williamson-Hall*, verifica-se que todas as amostras produzidas possuem estimativa de cristalito na ordem nanométrica em torno de 13-69 nm. Ainda com base nos difratogramas, foi estabelecido o limite de solubilidade do LiAl_5O_8 em relação ao dopante európio. Os espectros de XANES indicam que o európio, ao ser introduzido no aluminato de lítio, apresenta-se no estado de oxidação trivalente (Eu^{3+}), contudo, nota-se resquícios de európio em seu estado divalente (Eu^{2+}). Além disso, mediante a análise e processamento dos espectros de XAS pelo sistema *Demeter*, foi possível extrair informações relativas ao ambiente químico do íon dopante, como as distâncias interatômicas entre os íons vizinhos, fator de desordem e suas respectivas simetrias. Os aspectos ópticos foram investigados por meio da espectroscopia de fotoluminescência (PL) e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL). Os resultados de PL confirmaram a efetividade do processo de dopagem do LiAl_5O_8 , em que todos os espectros expressam as transições típicas do Eu^{3+} em que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (620 nm) com maior intensidade luminescente, quando sensibilizados em 395 nm e 275 nm. O mesmo foi observado para os espectros XEOL obtidos mediante a excitação dos materiais em 6982 eV, os quais além das emissões do íon Eu^{3+} também apontam a emissão típica do Eu^{2+} . Ainda, os sinais PL e XEOL exibem o *quenching* da luminescência para o mesmo valor de concentração de európio, o qual coincide com o valor observado para o limite de solubilidade indicado no DRX (3%). Contudo, os sinais PL e XEOL revelam a existência dos contaminantes ferro e cromo, os quais dispõem com perceptível emissão na região luminescente do Eu^{3+} . No entanto, tal característica não influencia na cor integral de emissão prevista para o Eu^{3+} na região do vermelho, conforme demonstra o diagrama de cromaticidade. Constatou-se também que as amostras dopadas apresentam tempo de vida útil de emissão na ordem de milissegundos. Portanto, é factível assumir, uma estimativa do limite máximo da concentração do európio no LiAl_5O_8 , garantindo a sua reprodutibilidade e maior emissão PL e XEOL, sugerindo uma possível aplicação em díodos LED vermelho.

Palavras-chave: LiAl_5O_8 . európio. limite de solubilidade. quenching da luminescência.

Abstract

The present study evidences the production, structural and optical characterization of lithium aluminate (LiAl_5O_8) pure and doped with different concentrations of europium, which were produced by the modified sol-gel method, using D-(+)-glucose anhydrous as a chelating agent. Structural analysis was performed using X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The XRD results show the formation of the desired crystalline phase, in accordance with the crystallographic pattern defined by the $P4_332$ refinement *Rietveld* graph *Williamson-Hall*, it is verified that all samples produced have an estimated crystallite in the nanometric order around 13-69 nm. Also based on the diffractograms, the solubility limit of LiAl_5O_8 in relation to the europium dopant was established. The XAS spectra indicate that europium, when introduced into lithium aluminate, is in the trivalent oxidation state (Eu^{3+}), however, there are small traces of europium in its divalent state (Eu^{2+}). Furthermore, by analyzing and processing the XAS spectra by the *Demeter*, it was possible to extract information regarding the chemical environment of the dopant ion, such as the interatomic distances between neighboring ions, disorder factor and their respective symmetries. The optical aspects were investigated by means of photoluminescence (PL) and X-ray excited optical luminescence (XEOL) spectroscopy. The PL results confirmed the effectiveness of the LiAl_5O_8 , in which all spectra express the typical transitions of Eu^{3+} in which the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (620 nm) has the highest luminescent intensity, when sensitized at 395 nm and 275 nm. The same was observed for the XEOL spectra when excited at 6982 eV, which in addition to the Eu^{3+} also exhibit the typical Eu^{2+} . Furthermore, the PL and XEOL signals exhibit *quenching* for the same europium concentration value, which coincides with the observed value for the solubility limit indicated in the XRD (3 %). However, the PL and XEOL signals reveal the existence of iron and chromium contaminants, which have a noticeable emission in the photoluminescent region of Eu^{3+} . However, this characteristic does not influence the predicted integral emission color for Eu^{3+} in the red region, as shown in the chromaticity diagram. It was also found that the doped samples have an emission lifetime in the order of milliseconds. Therefore, it is feasible to assume, based on the results obtained, an estimate of the maximum concentration limit of the europium dopant in LiAl_5O_8 , guaranteeing its reproducibility and greater luminescent emission PL and XEOL, suggesting a possible application in diodes (LED).

Keywords: *LiAl_5O_8 . europium. solubility limit. luminescence quenching.*

Lista de Figuras

Figura 1: Etapas do método sol-gel modificado utilizado na obtenção do LiAl_5O_8	19
Figura 2: Esquema de difração de raios X, conforme estabelece a “lei de Bragg”.....	21
Figura 3: Estrutura cúbica espinel do LiAl_5O_8 e as representações tetraédricas e octaédricas dos cátions alumínio (Al^{3+}) e lítio (Li^+) (ICSD: 10480) [73].....	31
Figura 4: Difratomogramas de raios X obtidos para o LiAl_5O_8 puro e dopado com európio, anexado com os padrões do LiAl_5O_8 -ICSD: 10480 e EuAlO_3 -ICSD: 109353.....	34
Figura 5: Refinamento <i>Rietveld</i> obtido a partir dos difratogramas presentes na Figura 4.	35
Figura 6: Representação do processo de hidrólise do agente polimerizante e agentes precursores (hidrólise salina), tomando como referência o trabalho de <i>Gabal et al.</i> [87].....	39
Figura 7: Fator de ocupação dos sítios Li1(4b), Al1(8c) e Al3 (12d), obtidos através do refinamento <i>Rietveld</i> (Figura 5).....	40
Figura 8: (a) Gráfico de <i>Williamson-Hall</i> (WH) para o LiAl_5O_8 puro e dopado com diferentes concentrações de európio, obtidos a partir das larguras das reflexões a meia altura (FWHM) e baricentro ($2\theta_c$) contidas na Tabela 8. (b) Ampliação dos difratogramas (Figura 4) indicando as variações das FWHM e $2\theta_c$ dos picos de maiores intensidades relativas.	42
Figura 9: Gráfico de WH normalizado dividido em duas regiões de análise.....	43
Figura 10: Comportamento dos valores de t_{fpp} , t_{HW} e a , b e c em função da concentração de európio (Tabela 7 e Tabela 9).....	47
Figura 11: Espectros de XAS normalizados, obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu- L_{III}) para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).	48
Figura 12: Espectros de XANES, obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu- L_{III}) para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,00 \leq x \leq 0,05$) e amostra referência $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3$	50
Figura 13: Derivadas da região de XANES, obtidas a partir dos sinais presentes na Figura 12.	51
Figura 14: Gráfico dos valores da borda de absorção (Tabela 10), do pico de absorção e quantificação da área de absorção da transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ característica do Eu^{3+} (Tabela 11). 52	

Figura 15: Representações da primeira e segunda esfera de coordenação dos sítios Al1 e Al3, tomando como referência o estudo proposto por <i>Famery et al.</i> (ICSD: 10480) [73].	55
Figura 16: (a) Transformada de <i>Fourier</i> e (b) região no espaço do vetor de onda derivados da região de EXAFS do Eu-L _{III} nas amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) no sítio Al1.	56
Figura 17: Valor médio dos fatores de <i>Debye Waller</i> (σ^2) para cada ajuste, obtidos pela equação (8) a partir dos valores de σ^2 presentes na Tabela 12, considerando a incorporação do európio na geometria tetraédrica de alumínio (Al1).	60
Figura 18: (a) Transformada de <i>Fourier</i> e (b) região no espaço do vetor de onda derivados da região de EXAFS do Eu-L _{III} nas amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) no sítio Al3.	61
Figura 19: Valor médio dos fatores de <i>Debye Waller</i> (σ^2) para cada ajuste, obtidos pela equação (8) a partir dos valores de σ^2 presentes na Tabela 13, considerando a incorporação do európio na configuração octaédrica de alumínio (Al3).	63
Figura 20: Espectros de excitação normalizados, obtidos para as amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Fe _x (com $x=0,00$ e $0,01$), monitorados em 669 nm (Fe ³⁺) no intervalo 200 a 500 nm.	69
Figura 21: Espectros de excitação normalizados, obtidos para as amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Cr _x (com $x=0,00$ e $0,01$), monitorados em 715 nm (Cr ³⁺) no intervalo 200 a 650 nm.	70
Figura 22: Espectros de emissão normalizados, obtidos para as amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Fe _x (com $x=0,00$ e $0,01$), monitorados em 270 nm e 391 nm no intervalo 550 a 800 nm.	72
Figura 23: Espectros de emissão normalizados, obtidos para as amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Cr _x (com $x=0,00$ e $0,01$), monitorados em 227 nm, 270 nm, 411 nm e 588 nm.	73
Figura 24: Estrutura LiAl ₅ O ₈ , com os sítios <i>8c</i> e <i>12d</i> de alumínio sendo ocupados pelos contaminantes Fe ³⁺ e Cr ³⁺ , respectivamente.	74
Figura 25: Diagrama de níveis de energia dos íons Fe ³⁺ e Cr ³⁺ e seus possíveis processos de transferência de energia, sendo (1*), (2*) e (3*), os mecanismos de transferência de energia entre Fe ³⁺ -Cr ³⁺ . Já o termo RC indica as transições não-radiativas.	74
Figura 26: Espectros de excitação obtido para as amostras LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitoradas em 620 nm no intervalo 200 a 500 nm.	77

- Figura 27: Informações referentes às transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, contendo o A_{int} , λ_{exc} e valores de FWHM, presentes na Tabela 14. 79
- Figura 28: Informações referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, contendo o cálculo da integral da área do máximo de absorção, comprimento de onda máximo de excitação (λ_{exc}) e valores de largura à meia altura (FWHM) em função da concentração do dopante európio no $LiAl_5O_8$ 82
- Figura 29: Espectros de emissão obtido para as amostras $LiAl_{5-x}O_8: Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitoradas em 275 nm, em condições de temperatura ambiente para um intervalo 500 a 800 nm. O termo (*) colocado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica que devido a sua baixa intensidade, foi realizado uma medida de emissão com um tempo de coleta maior, em relação às medidas apresentadas no presente gráfico, varrendo um intervalo de 569,4 nm a 572,4 nm, a fim de obtermos uma melhor resolução espectral como é apresentado na Figura 30. 84
- Figura 30: Espectro de emissão normalizado referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, obtidos para as amostras $LiAl_{5-x}O_8: Eu_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) monitorados em 275 nm, em condições de temperatura ambiente para um intervalo 569,4 nm a 572,4 nm. 86
- Figura 31: Espectro de emissão referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, obtidos para as amostras $LiAl_{5-x}O_8: Eu_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) monitorados em 275 nm, no intervalo 570 nm a 606 nm. 87
- Figura 32: Estimativa do fator de antissimetria para o íon Eu^{3+} em função da concentração do európio no $LiAl_5O_8$, obtido através da razão entre os valores da área integrada dos máximos de emissão (Figura 29) referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 89
- Figura 33: Espectros de emissão obtido para as amostras $LiAl_{5-x}O_8: Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitorados em 395 nm, no intervalo 550 a 800 nm. 91
- Figura 34: Espectros de emissão normalizados referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, obtidos para a amostra $LiAl_{4,95}O_8: Eu_{0,05}$ monitorada em 275 nm e 395 nm, no intervalo 568 a 603 nm. 92
- Figura 35: Estrutura $LiAl_5O_8$, com os sítios $8c$ e $12d$ de alumínio sendo ocupados pelo íon dopante Eu^{3+} ou pelos íons contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+} , bem como a representação da molécula constituída pelos íons Eu^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} 94
- Figura 36: Diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} e seus possíveis processos de excitação simultânea e transferência de energia de transferência de energia, sendo (1), (2), (3) e (4) as representações dos possíveis processos interativos entre o íon dopante com os íons contaminantes incorporados no $LiAl_5O_8$. Já o termo RC indica as transições não-radiativas. 96

Figura 37: Diagrama de cromaticidade e imagens reais obtidas para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), quando monitoradas em 275 nm (a) e 395 nm (b).....	101
Figura 39: Ajustes entre as curvas de decaimento da intensidade luminescente em função do tempo, obtidas para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).....	107
Figura 40: Ajustes entre as curvas de decaimento da intensidade luminescente em função do tempo, obtidas para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).....	109
Figura 41: Espectro de XEOL integral, obtidos para a borda L_{III} do európio ($\text{Eu}-L_{\text{III}}$) das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), no intervalo de (<i>insert</i> : região ampliada dos máximos verificados nas curvas XEOL integral, com seus respectivos valores de maior intensidade).....	112
Figura 42: Espectros de emissão XEOL, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$) quando excitadas na borda L_{III} do Eu (6982 eV) no um intervalo 200-980 nm (<i>insert</i> : ampliação da região de emissão do Eu^{2+} e Eu^{3+}).....	113
Figura 43: Estimativa da antissimetria em torno do íon Eu^{3+} em função da concentração do európio no LiAl_5O_8 , obtido através da razão entre os valores da área integrada dos máximos de emissão do espectro XEOL (Tabela 19), referentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	118
Figura 44: Mecanismo XEOL realizado através do diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Eu^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} e seus possíveis processos de transferência de energia, sendo (1'), (2'), (3'), (4'), (5') e (6') as representações dos possíveis mecanismos de transferência de energia entre o íon dopante no estado trivalente e divalente com os íons contaminantes incorporados no LiAl_5O_8	119
Figura 45: (a) Difrátogramas de raios X anexado com o padrão do LiAl_5O_8 -ICSD: 10480 e (b) refinamento <i>Rietveld</i> obtido para a amostra do LiAl_5O_8 dopado com ferro.....	137
Figura 46(a) Difrátogramas de raios X anexado com o padrão do LiAl_5O_8 -ICSD: 10480 e (b) refinamento <i>Rietveld</i> obtido para a amostra do LiAl_5O_8 dopado com cromo.	138

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estado de oxidação, número de coordenação e raio iônico do európio [63].	12
Tabela 2: Informações sobre nomenclatura, caráter da transição, faixa espectral, intensidades relativas e observações estabelecidas para as transições $f \rightarrow f$ típicas do Eu^{3+} , obtidas a partir de diversas análises experimentais e teóricas [6].	14
Tabela 3: Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ [6].	15
Tabela 4: Descrição dos reagentes precursores utilizados na obtenção do LiAl_5O_8	17
Tabela 5: Informações sobre as amostras preparadas.	18
Tabela 6: Condições adotadas para a resolução espectral de excitação ($R.E_{\text{exc}}$) e emissão ($R.E_{\text{ems}}$) na variação dos espectros PL.	27
Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), mediante o refinamento <i>Rietveld</i>	36
Tabela 8: Largura a meia altura (FWHM) e baricentro ($2\theta_c$) das reflexões (211) , $(h00)$, $(h11)$, $(h22)$ e $(44l)$ para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,00 \leq x \leq 0,05$).	37
Tabela 9: Valores estimados para o tamanho médio do cristalito aparente (t_{WH}) e microdeformação (ε_{WH}) obtidos mediante o gráfico de <i>Williamson-Hall</i> (Figura 8 (a)).	45
Tabela 10: Valores da borda de absorção com seus respectivos erros relativos, obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu-L_{III}) para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) e amostra referência $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3$	49
Tabela 11: Área integrada e baricentro da transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ característica do Eu^{3+} , obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu-L_{III}) para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).	52
Tabela 12: Distância radial (R), número de coordenação (N) e fator de desordem (σ^2), obtidos pelo ajuste da região EXAFS das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$), considerando que o íon európio seja incorporado no sítio Al1.	58
Tabela 13: Distância radial (R), número de coordenação (N) e fator de desordem (σ^2), obtidos pelo ajuste da região EXAFS na borda L_{III} do íon európio.	62

Tabela 14: Valores do A_{int} , λ_{exc} e valores FWHM referente as transições $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	78
Tabela 15: Cálculo da integral da área dos máximos de absorção (A_{int}) em função da concentração do dopante európio na estrutura LiAl_5O_8 , obtidos através das pelas Figura 29 (Região I e Região II) e Figura 33 (Região I e Região II).....	93
Tabela 16: Coordenadas de cromaticidade ($x; y$) e comprimento de onda médio integrado (λ_{int}), extraídas a partir dos diagramas de cromaticidade (Figura 37 (a) e (b)).	102
Tabela 17: Tempo de vida (τ), obtidos a partir dos ajustes presentes nas Figura 39.....	108
Tabela 18: Tempo de vida ($\tau_{1, 2 \text{ e } m}$) e de suas respectivas amplitudes (A_1 e A_2), obtidos a partir dos ajustes exponenciais presentes na Figura 40.....	110
Tabela 19: Cálculo da integral da área dos máximos de emissão XEOL (A_{int}) em função da concentração do dopante európio na estrutura LiAl_5O_8 , obtidas a partir da Figura 42.	117

Lista de abreviaturas e siglas

- GNF – Grupo de Nanomateriais Funcionais;
- CLQM – Centro de Laboratórios de Química Multiusuários;
- CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais;
- LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;
- DRX – Difração de Raios X;
- G.P. – Grau de pureza;
- M.M. – Massa molecular;
- ICSD – Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica;
- fpp* – Software *FullProf*;
- hkl* – Índices de *Miller-Bravais*;
- foc* – Fator de ocupação;
- W H – *Williamson-Hall*;
- XAS – Espectroscopia de absorção de raios X;
- XANES – Absorção de raios X próximo à estrutura da borda;
- EXAFS – Absorção de raios X da estrutura fina estendida;
- IFEFFIT – Programa interativo para análise XAS;
- PL – Fotoluminescência;
- R.E_{exc} – Resolução para a medida de excitação;
- R.E_{ems} – Resolução para a medida de emissão;
- XAFS2 – Estação experimental dedicada a técnicas de XAS;
- RL – Radioluminescência;
- XEOL – Luminescência óptica estimulada por raios X;
- LEDs – Diodos emissores de luz;
- NUV – Região do ultravioleta próximo;
- UV – Ultravioleta;

- DE – Dipolo elétrico induzido;
- DM – Dipolo magnético;
- BV – Banda de valência;
- BC – Banda de condução;
- TE – Transferência de energia;
- ES – Excitação simultânea;
- CIE – Comitê Internacional de Iluminação;
- FHWM – Largura a meia altura;
- A_{int} – Cálculo da área integral;
- λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação;
- λ_{ems} – Comprimento de onda de emissão;
- λ_{int} – Comprimento de onda médio integrado;

Sumário

Produção científica no período	vii
Resumo	x
Abstract.....	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de abreviaturas e siglas	xix
Sumário.....	xxi
Capítulo 1: Considerações iniciais e Objetivos	1
1.1 Considerações iniciais.....	2
1.2 Objetivos.....	6
1.2.1 Objetivo Geral	6
1.2.2 Objetivos Específicos	6
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	7
2.1 Aluminato de Lítio – LiAl_5O_8	8
2.2 Propriedades ópticas do elemento Európio.....	11
Capítulo 3: Metodologia e Técnicas experimentais	16
3.1 Síntese das amostras	17
3.2 Difração de raios X e Refinamento Rietveld	20
3.2.1 Difração de raios X.....	20
3.2.2 Refinamento <i>Rietveld</i>	22
3.2.3 Método Williamson-Hall.....	24
3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência	26
3.4 Espectroscopia de Absorção de raios X.....	28
Capítulo 4: Resultados e Discussões	30
4.1 Caracterização estrutural.....	31
4.1.1 Difractometria de raios X.....	33
4.1.1.1 Refinamentos <i>Rietveld</i>	34
4.1.1.2 Método de <i>Williamson-Hall</i>	42
4.1.2 Espectroscopia de Absorção de raios X: Borda L_{III} do íon Európio.....	48
4.1.2.1 Borda de absorção e região de XANES	48
4.1.2.1 Região de EXAFS	53
4.2 Caracterização óptica.....	66
4.2.1 Fotoluminescência: LiAl_5O_8 puro.....	67
4.2.1.1 Espectros de excitação e emissão.....	67
4.2.1.2 Transferência de energia: Cr^{3+} e Fe^{3+}	74
4.2.2 Fotoluminescência: LiAl_5O_8 dopado com európio	76
4.2.2.1 Espectros de excitação	76
4.2.2.2 Espectros de emissão.....	83
4.2.2.3 Transferência de energia: Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+}	95
4.2.2.4 Diagramas de cromaticidade	101
4.2.2.5 Medida de tempo de vida útil	105
4.2.3 Luminescência óptica estimulada por raios X.....	111
4.2.3.1 Espectros de XEOL	111

4.2.3.2 Mecanismo de emissão XEOL	118
Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	122
Referências bibliográficas	126
Apêndice A: Informações complementares.....	137
Informações estruturais do LiAl_5O_8 dopado com ferro e cromo.....	137

Capítulo 1: Considerações iniciais e Objetivos

O presente capítulo apresentará uma revisão geral do tema a ser discutido, apresentando motivações e objetivos a serem alcançadas.

1.1 Considerações iniciais

Nos últimos anos, vem sendo crescente o interesse científico por materiais luminescentes (fósforos) capazes de converter específicos tipos de energia, tais como ondas eletromagnéticas na região do ultravioleta próximo (NUV) e raios X, em emissão de luz visível. Os estudos acerca desses materiais derivam da necessidade do desenvolvimento de novos dispositivos ópticos e opto-eletrônicos, o que fornece parâmetros essenciais para o avanço de diversas áreas tecnológicas, contribuindo em vários setores da economia [1–5].

Nesse contexto, as principais vertentes de estudo derivam da necessidade do desenvolvimento de novos materiais opto-eletrônicos, ou na otimização das propriedades luminescentes de dispositivos ópticos já abordados na literatura, especialmente estruturas cristalinas inorgânicas dopadas com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) [1–5]. Por exemplo, devido ao aumento do consumo global de energia elétrica, a indústria eletrônica tem como uma das principais finalidades a obtenção de diodos emissores de luz (LED) que sejam capazes de atender à demanda de fontes de iluminação que requer o mínimo de energia de excitação.

Dessa forma, o desenvolvimento de LED de emissão nas cores primárias, sobretudo, a cor vermelha, é, atualmente, um dos mais requisitados. Comercialmente os fósforos com emissão no vermelho mais citados são o sulfetos (como, CaS: Eu^{2+} [1,2] e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S: Eu}^{3+}$ [1,4]) e o grupo nitridosilicatos (por exemplo, $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$) [1,3] e $\beta\text{-SiAlON: Pr}^{3+}$ [1,5]). No entanto, os sulfetos geralmente dispõem de baixa estabilidade térmica, enquanto os nitridosilicatos são economicamente inviáveis quando produzidos em grande escala, devido às elevadas condições de temperatura (superiores a 1600 °C) e pela utilização de atmosfera de nitrogênio (N_2) para prevenir a oxidação.

Portanto, a obtenção de novos materiais com alta intensidade luminescente na região do vermelho, bem como, dispositivos com boa estabilidade termoquímica e, que sejam de fácil acesso e sinterização é de fundamental importância e de grande urgência na aplicação de LED [1]. Dessa forma, visando criar alternativas que solucionem tais aspectos, diversos estudos experimentais e teóricos vêm sendo desenvolvidos, os quais apontam a capacidade do európio trivalente (Eu^{3+}) quando incorporado em matrizes cristalinas na forma de dopante, como sendo um potencial íon ativador na aquisição de fósforos com emissão na região do vermelho. Isso porque o Eu^{3+} dispõe de alta intensidade de emissão fotoluminescente e de grande estabilidade na região espectral desejada quando sensibilizado por radiações no NUV, conforme expressam

os inúmeros estudos de espectroscopia de luminescência, como, através da fotoluminescência (PL) e coordenadas de cromaticidade (estabelecida pela, Comissão Internacional de Iluminação-CIE) [6].

Contudo, algumas dessas propriedades, em especial, a intensidade luminescente e resolução dos espectros de emissão e absorção dependem diretamente do ambiente químico no qual o Eu^{3+} esteja inserido. Logo, a escolha da estrutura cristalina que hospedará (matriz hospedeira) o íon dopante é de fundamental importância. Sob esta perspectiva, o sólido cristalino deve garantir, além da estabilidade química e térmica, precisa assegurar de forma suficiente a invariabilidade da simetria ao redor do íon ativador e promover satisfatoriamente uma eficácia na transferência de energia de excitação para os centros luminescentes atribuídos aos íons dopantes. Isso tudo, quando alcançado possibilita a obtenção de fósforo capazes de suprir as exigências citadas anteriormente [1–5].

Diante disso, entre vários tipos de materiais hospedeiros conhecidos, os aluminatos despontam como um dos grupos mais promissores para o uso de materiais hospedeiros, particularmente o aluminato de lítio (LiAl_5O_8) por apresentar diversas propriedades requeridas na aplicação de LED, como, boa estabilidade térmica, química e de irradiação, além de um “*band gap*” largo, superior a 8 eV [7–14]. Esta última propriedade é de grande importância, pois garante a excitação e emissão característica apenas do íon dopante o que torna possível o controle das propriedades luminescentes desejadas [15]. Em vista dessas características o LiAl_5O_8 dopado com diferentes terras raras, em particular, o Eu^{3+} tem sido relatado em diversos trabalhos [10,16–25].

Assim, conhecendo o íon ativador e a matriz hospedeira, o próximo critério a ser levado em consideração na obtenção de diodos LED é a sua fabricação, ou seja, o método de produção ou síntese. Nesse sentido, baseado em inúmeros estudos, deduz-se que a produção de compostos cristalinos com alto grau de pureza, como também materiais com elevada eficiência óptica, dielétrica, bioquímica e magnética, diversas rotas de síntese foram desenvolvidas no decorrer dos anos, sendo a reação de combustão, sol-gel modificado e reação de estado sólido os métodos de síntese tradicionais mais empregados na produção dos compostos aluminatos. Dentre os quais, o método sol-gel modificado apresenta com os menores parâmetros de tempo e temperatura de síntese, conseqüentemente, dispondo com o maior custo-benefício quando comparado aos outros métodos. Ainda, através do método sol-gel modificado é possível obter

como resultado partículas com dimensões nanométricas [10,12,21,26–33].

Por outro lado, além de garantir a reprodutibilidade do material óptico de estudo, é necessário estabelecer condições de síntese capazes de proporcionar um maior rendimento luminescente, como a otimização da intensidade de emissão do fósforo na região espectroscópica de interesse. Com isso, o aumento da concentração do dopante, tem sido um dos procedimentos mais utilizados para melhorar a atividade dos fósforos [11,18,30,34,35]. Isso porque o aumento populacional de íons ativadores de forma controlada, condiciona uma maior distribuição de íons ativadores no sólido cristalino, favorecendo o desempenho da transferência de energia de excitação para os centros luminescentes, tendo como resultado um maior aproveitamento energético e, conseqüentemente, um aumento na eficiência luminescência características dos processos radiativos típicos do íon dopante.

Contudo, a utilização exagerada do dopante pode ocasionar o efeito de supressão (*quenching*) da luminescência, podendo também afetar diretamente na reprodutibilidade do material, proporcionando o surgimento de fases secundárias atribuída ao limite de solubilidade da matriz hospedeira [36–38]. Por essa razão, investigar a combinação entre a matriz LiAl_5O_8 e o dopante Eu^{3+} , enfatizando compreender os efeitos da concentração do dopante no material hospedeiro, pode possibilitar a obtenção de fósforos com emissão vermelha com rendimento luminescentes cada vez melhor.

Tomando como base todos os argumentos mencionados, bem como o fato de que não existem na literatura informações relativas aos efeitos do aumento da concentração do elemento európio nas propriedades estruturais e luminescentes do LiAl_5O_8 via sol-gel modificado, sendo viável investigar estes parâmetros para este material hospedeiro. Além disso, tais informações podem ser empregadas como ponto de partida para estudos envolvendo outros compostos dopantes, em especial, os que pertencem a família IIIB (lantanídeos), assim como, em estudos relativos a outros aluminatos ou matérias, como a família dos galatos, em particular, o galato de lítio (LiGa_5O_8), devido à sua grande similaridade estrutural com o LiAl_5O_8 . Destacamos o LiGa_5O_8 não só pelas suas características estruturais, como também em razão de suas excelentes propriedades ópticas quando dopado e, ainda, por apresentar luminescência prolongada quando dopado [39–41]. Vale ressaltar que o gálio é um composto de alto valor comercial, o que impossibilita a obtenção de parâmetros preliminares, como, condições de síntese e concentração de dopagem.

Portanto, a obtenção de parâmetros estruturais e luminescentes atribuídos à investigação do Eu^{3+} no LiAl_5O_8 , poderá ser aplicado não só no estudo de LED de emissão no vermelho, como também servirá como informações prévias para estudos futuros envolvendo o aluminato de lítio ou outros grupos de materiais.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a produção, caracterização estrutural e óptica dos compostos LiAl_5O_8 puro e dopado com diferentes concentrações európio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir os materiais via sol-gel modificado, visando determinar as melhores condições de concentração do dopante európio no que tange a reprodutibilidade e otimização das propriedades luminescente do LiAl_5O_8 .
- Estudar os efeitos estruturais ocasionados pelo aumento populacional de európio na estrutura LiAl_5O_8 , mediante as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção de raios X (do inglês, *X-ray absorption spectroscopy* - XAS).
- Definir de forma quantitativa o valor do limite de solubilidade do material hospedeiro em relação ao dopante európio.
- Investigar as propriedades luminescentes do LiAl_5O_8 puro e dopado com európio por meio das espectroscopias de PL e luminescência óptica excitada por raios X (do inglês, *X-ray excited optical luminescence* - XEOL).
- Estabelecer o *quenching* da luminescência do LiAl_5O_8 dopado com európio.
- Verificar a possível aplicabilidade dos materiais produzidos em dispositivos emissores de luz vermelha quando exposto a NUV e raios X duros.
- Propor mecanismos que expliquem os possíveis eventos observados nas propriedades estruturais e luminescentes observadas.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

O presente capítulo abordará os principais conceitos teóricos e experimentais do LiAl_5O_8 e európio.

2.1 Aluminato de Lítio – LiAl_5O_8

No ano de 1963 os autores *R. K. Datta* e *Matthew Roy* [42] ao realizar o estudo denominado “*Phase transitions in LiAl_5O_8* ” apresentaram pela primeira vez informações concretas sobre o LiAl_5O_8 . Desde então, diversos outros estudos foram desenvolvidos, contudo, uma grande parcela do conhecimento desenvolvido nesse período decorre de aplicações em que o aluminato de lítio não é considerado o tema principal e, sim, como de caráter secundário por coexistir na forma de fase espúria [43–47]. No entanto, na última década, o aumento recente de estudos envolvendo o LiAl_5O_8 como temática principal ganhou grande destaque, o que levou ao desenvolvimento de uma base de dados teóricos e experimentais, contendo informações fundamentais acerca das propriedades estruturais e ópticas e, consequentemente, impulsionando as propostas de aplicações do aluminato de lítio em termos práticos. Dentre elas, destacam-se o uso do LiAl_5O_8 como materiais de revestimento em baterias de lítio [48], mantas de proteção de fusão nuclear [49] e no desenvolvimento de LED [10,12,50].

Diante disso, os estudos presentes na literatura estabelecem a estabilidade das propriedades térmica, química e de irradiação, como sendo os principais fatores que determinam a potencialidade do LiAl_5O_8 , em especial na utilização de matriz hospedeira para íons ativadores. Podendo, então, ser amplamente empregado no desenvolvimento de fósforos com alta eficiência luminescente e com região de emissão espectral bem definida quando dopado, em particular, com íons Ln^{3+} , como, cério, térbio e európio [10,12,17,20,50–52].

Segundo *Singh et al.* [34] e *Silva et al.* [12], o LiAl_5O_8 dopado com cério trivalente (Ce^{3+}) possuir característica de um fósforo capaz de emitir na faixa do azul, quando exposto à radiação do UV próximo. No primeiro estudo, os autores visam verificar os efeitos do aumento do Ce^{3+} nas propriedades estruturais e ópticas do aluminato de lítio, como resultado é estabelecido que o LiAl_5O_8 suporta acerca de 0,0115 – 0,2411 g do elemento cério de modo a garantir a cristalinidade do material hospedeiro (sem formação de fases espúrias) [34]. Porém, de acordo com o estudo realizado por *Silva et al.* [12], é possível afirmar que para condições de dopagem igual a 1% (0,0868 g) de cério o LiAl_5O_8 coexista com a fase secundária CeO_2 , o que estabelece o limite de solubilidade do aluminato de lítio em relação ao dopante cério. Sendo assim sugerimos que a não realização de uma análise mais sofisticada e detalhada nas medidas de DRX indicadas por *Singh et al.* [34], como, o método de refinamento *Rietveld*, justificam a suposição feitas pelos autores acerca do limite de solubilidade, uma vez que, os picos de difração referentes ao óxido de cério podem estar presentes no difratogramas, porém

apresentando intensidades relativas com baixa intensidade ou sobrepostas.

Por outro lado, *Singh et al.* [34] definem, com base na espectroscopia PL, que no intervalo de 0,0115 g até 0,0702 g de dopagem há o aumento gradativo da intensidade luminescente, e que para as condições de concentração igual e superior a 0,1181 g de cério observa-se a redução abrupta do fator intensidade. O que faz todo sentido quando correlacionado com o estudo de *Silva et al.* [12], já que em concentrações superiores a ~0,08 g de cério a estrutura aluminato de lítio já não é capaz de assegurar o Ce^{3+} apenas como íon dopante induzindo a sua estabilização na forma de CeO_2 , assim, explicando a redução da intensidade luminescente observada por *Singh et al.*

De acordo com os estudos de *Singh e Gundu Rao* [20] e *Mohapatra et al.* [17] o LiAl_5O_8 dopado com Eu^{3+} exibe com excelente emissão no vermelho-alaranjado, quando sensibilizado na região UV próximo. Da mesma maneira, porém, ao empregar o íon térbio trivalente (Tb^{3+}) como dopante, o LiAl_5O_8 exibe considerável emissão na região visível relativa à faixa de cor verde, também quando excitado na região do UV próximo.

Ainda, verifica-se alguns estudos abordando as propriedades de radioluminescência (*Radioluminescence* - RL) do aluminato de lítio dopado com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , dentre os quais, destacam-se as publicações de *Teixeira et al.* [25] e *Silva et al.* [10]. O primeiro, descreve que as propriedades RL do LiAl_5O_8 dopado com Eu^{3+} descrevem através dos espectros de XEOL um ótimo sinal RL. Além disso, o mesmo estudo estabelece que o európio sofre redução em sua valência ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) garantido a sua estabilidade em ambos os estados de oxidação, tendo como resultado final a obtenção de um fósforo capaz de emitir em comprimentos de onda distintos (verde/vermelho), quando exposto à radiação na faixa dos raios X duros [25]. Resultados similares para o aluminato de lítio dopado com európio são citados no estudo *Silva et al.* [10], tal estudo também relata os espectros de emissão XEOL para o material hospedeiro em questão, mas, dopado com Ce^{3+} e Tb^{3+} o que enfatiza a aplicação do LiAl_5O_8 como hospedeiro para estes íons, tornando-o um fósforo capaz de emitir na região do visível quando excitado na região do NUV como também na faixa de raios X duros [10,16–25].

Outro aspecto já estabelecido pela literatura, são as possíveis rotas de síntese para se obter o LiAl_5O_8 em sua fase cristalina, sendo os métodos de *Pechini* [24], reação de estado sólido [53] e combustão [20,22,34,51,52,54–56] algumas das possibilidades. Contudo as condições de síntese como tempo, ou temperatura de calcinação, caracterizadas por tais

métodos, são consideradas altas. Como é o caso do primeiro método citado, a síntese por *Pechini* utiliza dois processos térmicos, o primeiro em condições de 850 °C/2 h e o segundo ao empregar a calcinação de no máximo 1100 °C [24]. Já o método de reação de estado sólido define a utilização de uma temperatura de 1350 °C/6 h empregando o uso de atmosfera redutora com H₂ (5%) e N₂ (95%) [53].

Em contrapartida, a síntese por combustão apresenta o maior número de citações quanto a obtenção do LiAl₅O₈, isso porque dentre as rotas de sínteses conhecidas apresenta o menor parâmetro de tempo e temperatura, cerca de 550 °C/5 min [20,22,34,51,52,54–56]. No entanto, o método por combustão é de difícil controle e, geralmente, requer algum outro processo de sintetização adicional, o que pode dificultar a reprodutibilidade do material [57–59]. Além disso, diversos estudos relatam a obtenção de materiais altamente porosos o que pode afetar o rendimento das propriedades físicas de interesse, como também, utiliza solventes altamente inflamáveis e tóxicos [57–59].

Portanto, as propostas de sínteses abordadas apresentam consideráveis adversidades, como aspecto econômico, saúde humana e o ecossistema. Visando sanar algumas dessas adversidades o método sol-gel modificado, utilizando o acetato de polivinila (PVA) [13,23,25] ou D-(+)-glicose anidra [10–12] como agente quelante é considerada uma rota alternativa. Segundo, os estudos de *Teixeira et al.* [13,23,25] o método sol-gel modificado apresentam com condições de síntese igual à 1000 °C/2 h, o qual apresenta requisitos de tempo e temperatura bem menores em relação aos métodos *Pechini* [24] e reação de estado sólido [53]. Além disso, afirmam a obtenção de materiais com excelente cristalinidade, apontando a eficácia dos parâmetros de síntese adotados. No entanto, o uso do álcool PVA como agente quelante necessita de um maior tempo de diluição, assim como apresenta menor custo-benefício comparado a outros agentes quelantes, por exemplo, a D-(+)-glicose anidra. Partindo dessa premissa, *Silva et al.* [10–12] estabelece que ao utilizar as mesmas condições de tempo e temperatura citadas por *Teixeira et al.*, contudo, adotando a D-(+)-glicose anidra como composto quelante, obtém-se o LiAl₅O₈ em sua fase única.

Diante disso, o método de síntese relatado por *Silva et al.* [10–12] é o mais indicado até então, por apresentar as menores condições de tempo e temperatura de produção e por empregar o composto orgânico D-(+)-glicose, proporcionando esse método uma rota mais ecológica, além de garantir a reprodutibilidade do material.

2.2 Propriedades ópticas do elemento Európio

Historicamente o európio foi citado pela primeira vez por *Paul Émile Lecoq de Boisbaudran* em 1890 ao analisar espectroscopicamente o concentrado de samário (Sm) e gadolínio (Gd), observando que as linhas espectrais verificadas não correspondiam a nenhum deles (Sm e Gd) e, sim, a de um outro componente ainda não conhecido, permanecendo assim até 1901 quando o químico francês *Eugène-Anatole Demarçay*, conseguiu separar o composto com razoável pureza, sendo denominado como európio (Eu) [6,60]. Geralmente as fontes mais conhecidas de európio são os minerais bastnasita e monazita, por se tratar de um metal de difícil isolamento, o elemento Eu não é encontrado puro na natureza. À temperatura ambiente, o európio é sólido e apresenta aparência branco-prateado, sendo bastante dúctil e extremamente reagente com o ar [6,60,61].

Quimicamente o európio é o mais reativo dentre os compostos Ln e, assim como em relação aos elementos que constituem os metais externos, possuem número atômico igual a 63, podendo se estabilizar tanto no estado divalente ($2+$) quando no estado trivalente ($3+$), sendo o Eu^{3+} o mais estável. O Eu^{3+} apresenta 60 elétrons os quais 54 elétrons são distribuídos nas mesmas camadas fechadas do átomo de xenônio e 6 elétrons na camada $4f$, podendo ser representado como $[\text{Xe}]4f^6$ ou simplificada por $4f^6$. O mesmo raciocínio é aplicado para o Eu^{2+} , e, portanto, $[\text{Xe}]4f^7$ ou $4f^7$ expressam a configuração eletrônica do európio divalente [6,60,61].

Em termos práticos o elemento európio é um dos mais interessantes entre os elementos que constituem a família IIIB, principalmente, no estado de oxidação $3+$ o qual, geralmente, exibe com uma intensa emissão espectral na região do vermelha-laranja. Assim como, apresenta grande interesse do ponto de vista teórico ao viabilizar a obtenção de parâmetros capazes de estabelecer informações de simetria do local, podendo assim construir uma base conceitual de quais simetrias favorecem a otimização das propriedades ópticas, maior intensidade luminescente e tempo de vida útil de emissão [6,60,61]. Tais características possibilitam o uso do Eu^{3+} como sonda espectroscópica. Em contrapartida, o Eu^{2+} apresenta luminescência intensa na região do verde, contudo, a depender do material hospedeiro pode sofrer mudanças no perfil e na região de emissão [62].

A Tabela 1 apresenta algumas informações referentes ao elemento európio, como número de coordenação e seus respectivos tamanho de raio iônico.

Tabela 1: Estado de oxidação, número de coordenação e raio iônico do európio [63].

Íon	Estado de oxidação	Número de coordenação	Raio iônico [Å]
Európio	Eu^{2+}	VI	1,170
		VII	1,200
		VIII	1,250
		IX	1,300
		X	1,350
	Eu^{3+}	VI	0,947
		VII	1,010
		VIII	1,066
		IX	1,120

Conceitualmente, a luminescência do íon ativador Eu^{3+} são especificadas por transições intraconfiguracionais ($4f \rightarrow 4f$, ou de forma simplificada $f \rightarrow f$) as quais são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas, em especial, pela regra de multiplicidade de spin e regra de *Laporte*. A regra de seleção de spin, como também é denominada, estabelece que transições entre estados de mesma multiplicidade de spin ($\Delta S=0$) são permitidas, quando não ($\Delta S \neq 0$) as transições são de caráter parcialmente proibido [6,60,61].

Por outro lado, a regra de *Laporte* determina que as únicas transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade [6,60,61]. No entanto, tal regra só apresenta validade em sistema em que o íon lantanídeo (Ln) ativador seja circundado por um ambiente centrossimétrico e, portanto, pode ser parcialmente relaxada quando íon Ln esteja inserido em um ambiente simetricamente distorcido, o que na prática, por exemplo, pode ser obtido através da dopagem do Eu^{3+} em materiais cristalinos inorgânicos [6].

A mudança da simetria em torno do íon ativador afeta diretamente a distribuição das cargas que o circunda, tendo como consequência o surgimento de um potencial eletrostático, denominado como campo cristalino [6]. A ação do campo cristalino induz a degenerescência

parcial ou total do orbital $4f$ do íon Eu^{3+} ao remover a simetria esférica, induzindo a mistura de estados eletrônicos degenerados e de configurações superiores (incluindo estados $5d$) de paridade oposta e, assim, a regra de *Laporte* é violada [6].

Além disso, a camada $4f$ do európio é considerada de natureza interna, pois, é blindada eletronicamente pelos orbitais $5s$ e $5p$ completamente preenchidos. Com isso, os elétrons presentes no orbital f são fracamente influenciados pelo potencial eletrostático ocasionado pela vizinhança. Como resultado, o orbital $4f$ do Eu^{3+} não participa efetivamente das ligações, fazendo com que suas propriedades eletrônicas sejam pouco influenciadas pelo ambiente químico no qual o Eu^{3+} está inserido, o que caracteriza espectros ópticos com transições luminescentes, em geral, com perfil de absorção e fotoluminescente estreitas e bem definidas independentemente do material hospedeiro empregado, resultando em propriedades espectroscópicas que podem ser facilmente associadas às de um íon livre [6,60,61].

Portanto, considerando o Eu^{3+} como um íon livre sua descrição em termos de níveis eletrônicos é simplificada mediante o esquema de acoplamento *Russell-Saunders*. Nesse contexto, a degenerescência do orbital $4f$ passa a ser descrita por níveis discretos de energia caracterizados pelos números quânticos momento angular orbital total ($\vec{L}$), momento angular de spin ($\vec{S}$) e momento angular total ($\vec{J}$). Os valores possíveis para $\vec{J}$ são $(\vec{L}+\vec{S})$, $(\vec{L}+\vec{S})-1$, $(\vec{L}+\vec{S})-2$, ..., $|\vec{L}-\vec{S}|$. Além disso, o número de níveis é dado por $2J+1$ [6,60,61].

Como resultado é estabelecido o termo espectroscópico $^{2S+1}L_J$, em que $2S+1$ é a multiplicidade de spin. Os termos espectroscópicos são denotados por letras maiúsculas do alfabeto latino: S ($L=0$), P ($L=1$), D ($L=2$), F ($L=3$), G ($L=4$), H ($L=5$), I ($L=6$), K ($L=7$), L ($L=8$), M ($L=9$), ..., Q ($L=12$) [6,60,61]. Note que a letra J não é usada como rótulo de termo. Já a nomenclatura adotada para descrição de multiplicidade de spin é singlete, duplete, tripleto, quarteto, quinteto, sexteto, septeto para $2S+1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta as principais transições observadas para o Eu^{3+} , aquelas entre o nível fundamental 5D_0 e os de maior energia 7F_J ($J=0-6$), conforme estabelece a relação $^{2S+1}L_J$, assim como, algumas de suas principais descrições.

Tabela 2: Informações sobre nomenclatura, caráter da transição, faixa espectral, intensidades relativas e observações estabelecidas para as transições $f \rightarrow f$ típicas do Eu^{3+} , obtidas a partir de diversas análises experimentais e teóricas [6].

Transição	Dipolo*	Faixa [nm]	I* [u.a.]	Observações
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DE	570-585	pi	Observada apenas na simetria C_n , C_{nv} e C_s ;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585-600	i	Intensidade pouca influenciada pelo ambiente químico;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	610-630	$i \leftrightarrow mi$	Intensidade hipersensível ao ambiente químico;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DE	640-660	pi	Transição proibida, normalmente muito fraca;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DE	680-710	m	Intensidade dependente do ambiente, mas sem hipersensibilidade;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DE	740-770	pi	Transição proibida;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DE	810-840	pi	Raramente medida.

Dipolo*: Caráter dipolar predominante, DE – dipolo elétrico induzido e DM – dipolo magnético.

I*: Intensidade relativa, pi – pouco intensa; m – média; i – intensa e mi – muito intensa.

De acordo com a Tabela 2, as transições observadas no espectro óptico do Eu^{3+} são em sua maioria de caráter dipolo elétrico induzido (DE). Uma transição DE é caracterizada pela sensibilização do orbital ($4f^6$) do íon central (Eu^{3+}) por um campo elétrico causado pela ausência de um centro de inversão (campo cristalino), como também, pode ser atribuído há distorções da simetria provocadas pelo movimento vibratório do íon central (acoplamento vibrônico) devido à efeitos térmicos, por exemplo [6,60,61]. As intensidades das transições DE são descritas pela teoria de *Judd-Ofelt*.

Contudo algumas transições, como, a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ tem caráter de dipolo magnético (DM). Diferentemente das transições DE a transição DM são permitidas pela regra de seleção de *Laporte*, mas suas intensidades são fracas em relação à das transições DE [6,60,61]. A intensidade de uma transição dipolo magnética é amplamente independente do ambiente químico e pode ser considerada em uma primeira aproximação como constante [6,60,61]

As regras de seleção espectroscópicas para transições DE e DM citadas na Tabela 2 estão resumidas em Tabela 3 [6].

Tabela 3: Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ [6].

Transição dipolo elétrico induzido (DE)	Transição dipolo magnético (DM)
$ \Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
$ \Delta J \leq 6$ e $ \Delta J = 2, 4, 6$ se $J=0$ ou $J'=0$ (como é o caso do Eu^{3+})	$\Delta J = 0, \pm 1$, mas $J'=J=0$ ($0 \leftrightarrow 0$) é proibida (por exemplo, transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Eu^{3+})

Dessa maneira, com base nas regras de seleção em que a $\Delta S = S-S'$, $\Delta L = L-L'$ e $\Delta J = J-J'$ são estritamente válidas no esquema de acoplamento de *Russell-Saunders*, onde termos S' , L' e J' indicam a configuração do nível fundamental, já os termos S , L , e J o estado final [6].

Como já apresentado o composto európio também se estabiliza no estado de oxidação divalente o que torna possível a verificação de transições interconfiguracionais entre os orbitais $4f-5d$, e dão origem a bandas de emissão muito mais intensas que as do tipo $f-f$. Isso porque as transições $4f-5d$ são permitidas pelas regras de multiplicidade de spin e *Laporte*. Porém, as transições $4f-5d$ são bastantes influenciadas pelo ambiente químico proporcionando mudanças nos espectros luminescentes conforme o material hospedeiro. Por exemplo, de acordo com *Kim et al.* [64] o Eu^{2+} ao ser introduzido como dopante nas estruturas M_2SiO_4 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) apresenta máximo de emissão deslocado da faixa do vermelho para o azul [64].

Por outro lado, a transição $4f-5d$ apresenta tempo de decaimento superior em relação às transições $f-f$, isso porque as transições intraconfiguracionais são proibidas pela regra de spin caracterizando em tempo de vida mais longos de até milissegundos, contudo, essa característica limita fortemente a luminância. Enquanto, a transição $5d-4f$ é permitida por spin acarretando transições com tempo de emissão mais curtos, na ordem de nanossegundos, implicando em emissões mais intensas [65].

Capítulo 3: Metodologia e Técnicas experimentais

O presente capítulo compreenderá de conceitos básicos sobre os métodos e técnicas experimentais empregados para a realização da produção e caracterização do LiAl_5O_8 puro e dopado com európio.

3.1 Síntese das amostras

As amostras do composto LiAl_5O_8 puro e dopado com diferentes concentrações de európio foram preparadas pelo método sol-gel modificado utilizando a D-(+)-Glicose anidra como agente quelante. Os reagentes precursores foram o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [66], nitrato de lítio (LiNO_3) [67], nitrato de európio (III) ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [68] e D-(+)-glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) [69].

A Tabela 4, apresenta as principais características dos agentes precursores citados como, fórmula química, marca, grau de pureza (G.P.) e massa molecular (M.M.).

Tabela 4: Descrição dos reagentes precursores utilizados na obtenção do LiAl_5O_8 .

Reagente/Marca	G.P.* [%]	Impurezas [ppm]	M.M.* [g/mol]
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /Sigma-Aldrich	99,997	Ca $\leq$ 0,4 K $\leq$ 2,3 Cr $\leq$ 0,2 Na $\leq$ 1,6 Fe $\leq$ 2,5 Zn $\leq$ 0,6	375,13
LiNO_3 /Sigma-Aldrich	99,99	Ca $\leq$ 0,2 Pb $\leq$ 0,2 Cs $\leq$ 7,9 Zn $\leq$ 0,5 K $\leq$ 0,6	68,95
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /Sigma-Aldrich	99,99	Ba $\leq$ 1,2 Pb $\leq$ 7,6 Ca $\leq$ 3,0 Sr $\leq$ 0,2 Cd $\leq$ 0,3 Ti $\leq$ 16,9 Cr $\leq$ 1,8 V $\leq$ 5,8 Cu $\leq$ 2,2 W $\leq$ 4,3 Mn $\leq$ 0,6 Zn $\leq$ 0,6 Na $\leq$ 2,7 Zr $\leq$ 12,0	337,98
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ / Neon	99,50	Fe $\leq$ 10,0 Metais pesado $\leq$ 5,0 As $\leq$ 1,0 Ca $\leq$ 200,0	180,16

Inicialmente, foram realizados os cálculos estequiométricos através das massas moleculares dos reagentes descritas na Tabela 4 e do composto a ser produzido, admitindo as

respectivas proporções estequiométricas estabelecidas pela Tabela 5. Além disso, a Tabela 5 também especifica as nomenclaturas adotadas para cada amostra, visando um melhor entendimento bem como a simplificação textual. Vale ressaltar, que a proporção molar do agente quelante empregada na aquisição de todas as amostras é de 1:1 (açúcar/metall) conforme estabelecido por *Silva et al.* [10–12].

Tabela 5: Informações sobre as amostras preparadas.

LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x	Proporções estequiométricas	Nomenclaturas adotadas
x [mol %]		
0,00	LiAl ₅ O ₈	Pura (ou 0,00)
0,01	LiAl _{4,99} O ₈ : Eu _{0,01}	1% (ou 0,01)
0,02	LiAl _{4,98} O ₈ : Eu _{0,02}	2% (ou 0,02)
0,03	LiAl _{4,97} O ₈ : Eu _{0,03}	3% (ou 0,03)
0,04	LiAl _{4,96} O ₈ : Eu _{0,04}	4% (ou 0,04)
0,05	LiAl _{4,95} O ₈ : Eu _{0,05}	5% (ou 0,05)

Contudo mesmo estabelecendo as condições estequiométricas do composto dopante foi particularizado inicialmente apenas à obtenção do LiAl₅O₈ puro, dessa forma, os sais precursores nitrato de alumínio e lítio, e o açúcar D-(+)-Glicose anidra, foram pesados, em recipientes separados, com o auxílio de uma balança de precisão e, logo após, todos foram dissolvidos em 20 ml de água destilada em um mesmo recipiente. Em seguida, a solução (*sol*) resultante foi colocada sob agitação contínua e, simultaneamente, aquecida a uma temperatura de 150 °C durante 3h para homogeneização e secagem, tornando a *sol* inicial em um material mais denso e de cor amarelada. Obteve-se a fase que denominamos como *gel*. Imediatamente, o gel foi colocado em cadinho de alumina e levado para calcinação em um forno tipo mufla a temperatura constante de 1000 °C por um intervalo de 2 h. Tendo como resultado final, um material na forma de pó e de cor branca.

Logo após, o pó obtido (LiAl₅O₈ puro) foi submetido a caracterização de DRX e, seguidamente, o difratograma obtido foi analisado de forma detalhada, através do software *X'pert* [70].

A Figura 1 ilustra as etapas descritas do método de produção via método sol-gel.

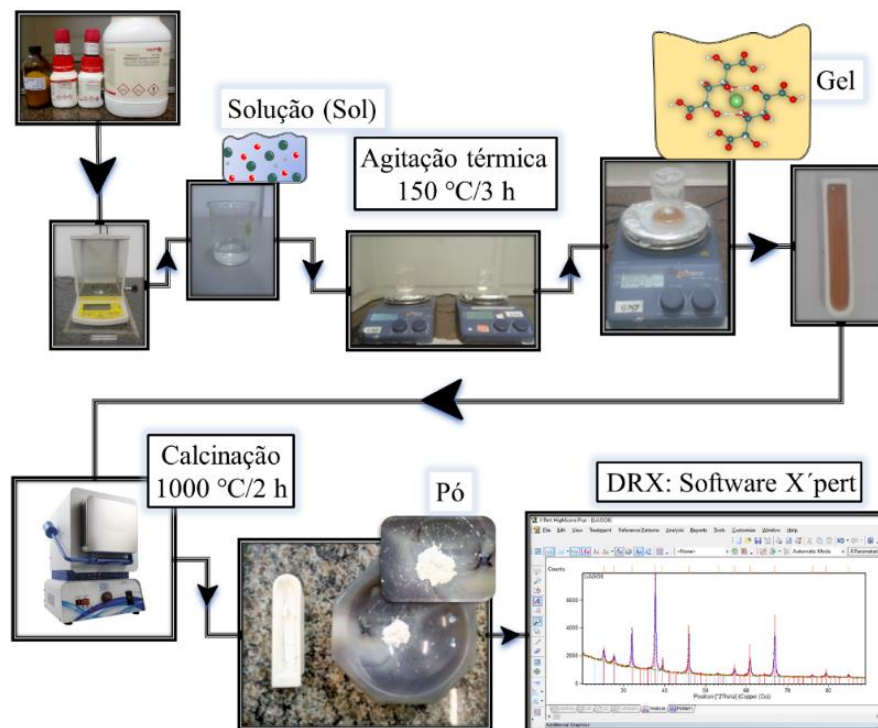


Figura 1: Etapas do método sol-gel modificado utilizado na obtenção do LiAl_5O_8 .

Por fim, com base nas considerações extraídas dos difratogramas por intermédio do software *X'pert*, estendeu-se a produção do aluminato de lítio dopado com európio ($\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$)), empregando as mesmas condições de síntese utilizadas na obtenção da amostra pura, exceto pelo acréscimo do nitrato de európio na pesagem e decréscimo do nitrato de alumínio conforme as condições estequiométricas presentes na Tabela 5.

3.2 Difração de raios X e Refinamento Rietveld

3.2.1 Difração de raios X

No final do século XIX, os raios X foram detectados pela primeira vez pelo físico alemão *Wilhelm Conrad Roentge*, e desde então passou a ser utilizado em diversas aplicações práticas. Dentre as quais, a sua aplicabilidade como fonte de radiação na caracterização estrutural de materiais sólidos inorgânicos. Conforme, foi estabelecido teoricamente em 1912 pelo físico *Max Von Laue* o qual, compreendo que os raios X são caracterizados por ondas eletromagnéticas transversais, constituídas por campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si e ao seu vetor de onda de propagação e, fundamentalmente, por apresentarem comprimento de onda (λ) da ordem das distâncias interatômicas dos átomos que constituem um sólido inorgânico ($d \sim 1 \times 10^{-10}$ m) [71,72]. Dessa maneira, *Von Laue* acreditava que a interação da radiação (raios X) em materiais, por exemplo, os cristais os quais apresentam um arranjo atômico periódico e, conseqüentemente, de planos cristalinos regularmente espaçados, de modo que átomos dessa estrutura podem atuar como centros de espalhamento da radiação incidente (raios X). Proporcionando, no fenômeno denominado difração de raios X (DRX) [71,72].

O que de fato foi comprovado experimentalmente pelos físicos *William Henry Bragg* e *William Lawrence Bragg* em realizarem a DRX no composto NaCl. Além disso, estabeleceram uma equação capaz de prever os ângulos em que as intensidades máximas de difração de um dado cristal pode ser observadas com grande aproximação, estabelecida como “*Lei de Bragg*” a qual é expressa matematicamente por [71,72]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

Em que:

n : Ordem de reflexão (número inteiro);

λ : Comprimento de onda da radiação incidente (raios X monocromáticos);

d : Distância interplanar característico do cristal analisado;

θ : Ângulo de incidência dos raios X.

A Figura 2 ilustra os processos físicos contidos na “*lei de Bragg*”. No esquema proposto pelos Bragg, o cristal é constituído por planos de átomos espaçados de uma distância d , de maneira que ao incidirem sobre este cristal os raios X são refletidos especularmente em todos

os planos e os picos observados são formados pela interferência construtiva dos raios X refletidos e que a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos adjacentes é caracterizado pelo produto $2d \cdot \sin\theta$ o qual é da ordem do λ do raio X empregado na análise [71,72].

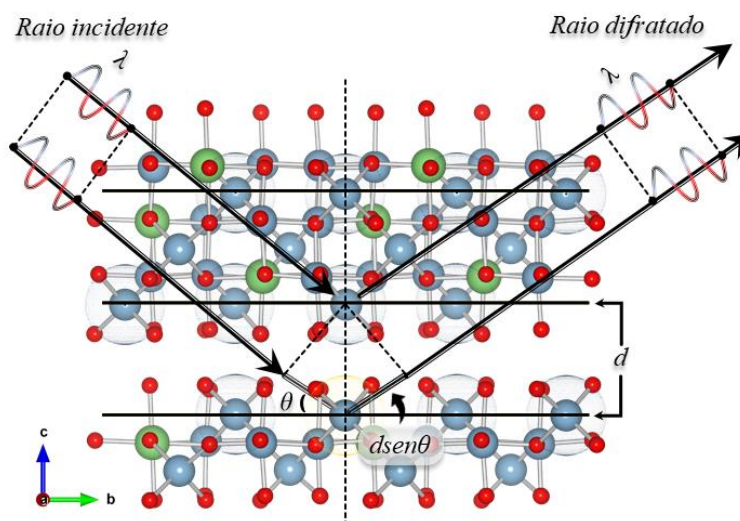


Figura 2: Esquema de difração de raios X, conforme estabelece a “lei de Bragg”.

Portanto, a DRX é uma das técnicas de caracterização estrutural mais empregadas em estudos envolvendo a produção de sólidos cristalinos. Apresentando, geralmente, caráter não destrutivo em materiais inorgânicos, bem como, resultados altamente confiáveis. Tornando possível, através da posição, largura e intensidade relativa dos picos cristalinos, extrair informações sobre estruturas, fases, orientações preferenciais só sólido cristalino analisado [71,72]. Ainda, outros parâmetros estruturais, como, tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos de cristal.

Com isso, o padrão de DRX é considerado a impressão digital de estruturas cristalinas, sendo fundamental na caracterização estrutural de materiais, tendo como principal funcionalidade a análise e identificação de estruturas cristalinas. Na presente tese, a estrutura cristalina das amostras do LiAl_5O_8 puro e dopado com diferentes concentrações de európio foi investigada por difratogramas de DRX, utilizando-se um equipamento difratômetro, localizado no laboratório do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), modelo BRUKER com radiação de Cobre (Cu) $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em um intervalo de varredura 2θ de 20° a 90° .

A partir dos difratogramas, realizou-se uma análise qualitativa para cada padrão de

DRX, através de comparações entre a medida experimental e o padrão cristalográfico definido por ICSD: 10480 presente o banco de dados cristalográficos de estruturas cristalinas inorgânicas (do inglês, *Inorganic Crystal Structure Database* - ICSD) [73]. Em seguida, utilizando o *software X'pert* foi realizada uma análise prévia, com intuito de identificar a formação de fases secundárias formadas devido ao aumento da concentração do dopante európio na estrutura LiAl_5O_8 .

3.2.2 Refinamento *Rietveld*

O método *Rietveld* foi desenvolvido entre os anos de 1961 e 1964 por *Hugo Rietveld* quando estudante de doutorado da *University of Western Austrália*. A princípio, este método foi desenvolvido para refinar estruturas cristalinas a partir de padrões de difração de nêutrons, contudo, passou a ser amplamente empregado para os padrões de difração de raios X. Conceitualmente o método *Rietveld* é considerado um procedimento de minimização matemática complexo, que usa os dados de intensidade já obtidos por meio de medidas de DRX para refinar e determinar um perfil cristalográfico mais confiável.

E com isso, atualmente, é considerado o método mais eficaz e indicado para extrair informações estruturais por intermédio de medidas de DRX, o que levou o desenvolvimento de inúmeros programas computacionais dedicados à implementação deste método. Dentre os quais, o software *FullProf* é o mais empregado por ser mais completo e apresentar informações altamente confiáveis [74,75]. Nesse contexto, basicamente, os cálculos dessa metodologia de refinamento é o ajuste dos parâmetros estruturais o qual é fundamentado na comparação entre os dados do padrão de difração experimental com um perfil teórico referente ao material investigado, até que seja obtida uma boa relação de convergência entre os parâmetros refinados.

A técnica de otimização matemática para a minimização da diferença entre os dados teóricos e experimentais é o conhecido método de mínimos quadrados o qual é quantificado pelo fator de confiabilidade R, expresso matematicamente por:

$$R = \sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|^2 \quad (2)$$

Em que:

$y_i(\text{obs})$: Intensidade observada experimentalmente em um dado ponto i ;

$y_i(\text{calc})$: Intensidade calculada relativo ao ponto i ;

w_i : Peso atribuído a cada intensidade.

A avaliação da qualidade e confiabilidade do ajuste obtido durante o refinamento segue como critérios a evolução dos parâmetros de confiança, também chamados de *R*-fatores. Dentre eles, os mais usuais nas análises por *Rietveld* são: R_B (fator de *Bragg*), R_F (fator de cristalográfico), R_{wp} (Fator de perfil ponderado), R_{exp} (máximo de qualidade esperado do refinamento) e χ^2 (fator de qualidade de ajuste), os quais são representados em termos matemáticos como:

$$\begin{aligned}
 R_B &= 100 \left(\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|} \right) \\
 R_{WP} &= 100 \left(\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|^2}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|^2} \right)^{1/2} \\
 R_{exp} &= \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|} \right)^{1/2} \\
 \chi^2 &= \frac{R_{wp}}{R_{exp}}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Em que:

N : Indica o número de pontos observados;

P : Número de parâmetros refinados;

Quantitativamente, os valores estatísticos *R*-fatores em um bom refinamento, são em torno $\sim 5\%$ para o índice de R_B , com o R_F assumindo $2,5\%$ do valor convergido de R_B e χ^2 aproximadamente 1 [76]. Diversos parâmetros estruturais podem ser obtidos a partir do método de *Rietveld*, por exemplo, as posições dos átomos na rede, fatores de ocupação, determinar os parâmetros de rede, além da quantificação de fases. A análise de quantificação de fase com base em padrões de difração de raios X calculados é um crescimento natural do método de *Rietveld*, em que o fator de escala refinado (S) para cada fase cristalina está relacionado à quantidade da composição presente em uma amostra.

Outra informação estrutural relevante fornecida pelo refinamento *Rietveld* é a largura dos picos formados no difratograma, a qual pode ser simulada nas etapas do refinamento, sendo

os valores gerados a partir da simulação, empregando uma equação de caráter *pseudo-voigt*, a qual apresenta dependência Gaussiano (H_G) e Lorentziano (H_L) em termos das posições angulares dos máximos de difração, dadas [74,77]:

$$H_G^2 = (u \cdot \tan\theta + v) \tan\theta + w$$

$$H_L = \frac{x \cdot \tan\theta + y}{\cos\theta} \quad (4)$$

Em que:

u, v e w: São parâmetros de largura a meia altura dos picos de difração;

x e y: Parâmetros Lorentziano isotrópico de microdeformação e tamanho estimado para cristalito.

Dessa forma, através desse método buscou-se complementar as análises de DRX obtidas na presente tese, determinando os principais efeitos estruturais ocasionados pelo aumento da concentração do dopante európio no LiAl_5O_8 .

3.2.3 Método Williamson-Hall

O método de Williamson-Hall foi utilizado para obter informações estruturais, principalmente na análise de microdeformação e valor estimado para o tamanho de cristalito das amostras estudadas. Com isso, foi considerado os resultados atribuídos aos difratogramas gerados pelo fenômeno de DRX, somados às informações obtidas pelo método *Rietveld*, sendo a largura a meia altura e baricentro dos máximos de difração os parâmetros essenciais na descrição desse método.

O método *Williamson-Hall* estabelece que o tamanho do cristalito e as contribuições da deformação local da rede para o alargamento dos picos de difração são independentes entre si e a largura do pico observada é simplesmente a soma dos dois parâmetros [31,78]. Assim, a equação *Williamson-Hall* é geralmente escrita como:

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{t} + 4\epsilon \sin\theta \quad (5)$$

Em que:

β_{hkl} : Largura à meia altura do pico de difração;

t : O valor estimado para o tamanho de cristalito;

ε : Microdeformação;

θ : Ângulo de Bragg da reflexão (baricentro do pico de difração);

λ : Comprimento de onda dos raios X.

A β_{hkl} e θ obtidos dos difratogramas experimentais são substituídos na equação (5), constituindo o gráfico de *Williamson-Hall* em que as informações de t e ε são obtidas de forma direta através dos coeficientes (linear e angular) do comportamento obtido, geralmente, na forma de uma reta. Para a avaliação do método, temos as seguintes situações para o ajuste linear [31,78]:

- i) Quanto menor a inclinação da reta, menor a microdeformação atribuída aos cristais.
- ii) Quando o coeficiente linear não nulo, o cristal apresenta um tamanho suficientemente grande de modo que os efeitos atrelados à microdeformação não atribuem para o alargamento dos picos.
- iii) Se a reta observada apresentar um comportamento crescente, sugere que a amostra apresenta uma característica homogênea com microdeformação positiva (expansão na rede cristalina). Contrariamente, se a reta for decrescente, indica uma amostra homogênea com microdeformação negativa (compressão na rede cristalina).
- iv) Caso não se consiga um ajuste linear dos pontos, tem-se o caso de uma amostra com distribuição de tamanhos e microdeformação não homogênea.

Na presente tese, a partir dessas informações foi possível estabelecer as estimativas de t e ε em função da concentração do európio na estrutura LiAl_5O_8 .

3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

A fotoluminescência (do inglês, *Photoluminescence* - PL) apresenta-se como um dos métodos mais utilizados na verificação nas propriedades luminescentes em sólidos cristalinos inorgânicos, sendo uma técnica de grande relevância no estudo da estrutura eletrônica de materiais, assim como na identificação e determinação das características ópticas de defeitos e impurezas de um sólido.

Os processos envolvidos numa medida genérica de PL são a absorção da radiação incidente pelo sistema eletrônico, sensibilizando os elétrons presentes no estado fundamental promovendo o aumento populacional de elétrons no estado excitado, e a emissão luminescente que é consequência dos processos de relaxação do sistema do estado excitado em que os elétrons retornam para o estado fundamental, proporcionando a emissão de fótons (transição radiativa).

No presente estudo os espectros de excitação e emissão foram na faixa do ultravioleta próximo (NUV) ao visível. As medidas PL foram realizadas em condições de temperatura ambiente usando um espectrofluorímetro FP-8600 Jasco equipado com uma lâmpada de xenônio, localizado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Química da UFS. Considerando que a intensidade apresentada nos espectros está associada à quantidade de material utilizado na medida, foi realizado um controle de massa para a análise óptica das amostras (0,12 g) em todas as análises.

Tecnicamente, as medidas de PL podem ser realizadas por meio de duas configurações básicas:

- i. Espectro de emissão: Resposta luminescente da amostra em que o comprimento de onda de verificação estabelecido, tendo como resultado a coleta da emissão em vários comprimentos de onda;
- ii. Espectro de excitação: Neste caso, o comprimento de onda de emissão coletado fica estabelecido, então, os comprimentos de onda capazes de sensibilizar a amostra são verificados.

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos utilizando as condições experimentais contidas na Tabela 6.

Tabela 6: Condições adotadas para a resolução espectral de excitação ($R.E_{exc}$) e emissão ($R.E_{ems}$) na variação dos espectros PL.

Análise das amostras pura e dopadas			
Condições	Espectro total		Caso particular ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$)
	$R.E_{exc}$	$R.E_{ems}$	$R.E_{ems}$
Abertura da fenda de excitação	3 nm		5 nm
Abertura da fenda de emissão	2 nm		2 nm
Resposta	2 s		2 s
Sensibilidade média	Média		Alta
Faixas de medição	200-500 nm	490-800 nm	569-581 nm
	200-650 nm	500-800 nm	
Velocidade de varredura	3,3 nm/s		0,8 nm/s

Também, através do espectrofluorímetro FP-8600 Jasco foram estabelecidos os diagramas de cromaticidade e medidas de tempo de vida útil. O primeiro utilizando o software *Luminous Color Analysis* (acessório FWLU-879) e o segundo empregando o modo *Phosphorescence lifetime* (acessório SCE-846).

3.4 Espectroscopia de Absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (*X-ray absorption spectroscopy* – XAS) é uma das técnicas de caracterização mais completas utilizada para se obter informações da estrutura local de íons, como seu possível estado de oxidação, química de coordenação, além de permite conhecer quais as espécies imediatamente próximas ($\sim 4\text{-}5\text{ \AA}$) ao elemento observado.

Conceitualmente a XAS se resume no estudo do coeficiente de absorção de um determinado elemento em função da energia de excitação ($\mu(E)$), descrevendo a interação do fóton de raios X incidente com a matéria, onde a energia do fóton incidente apresenta valor em torno da energia de ligação dos elétrons mais internos do átomo em análise. Neste processo, a radiação interage com os átomos excitando um elétron de um nível ligado (por exemplo, K ou L) para um estado desocupado, tendo como resultado a emissão de um fotoelétron.

Experimentalmente a XAS pode ser realizada através de dois métodos: transmissão ou fluorescência. O modo de transmissão consiste na medida direta da intensidade do feixe de raios X incidente (I_0) e transmitido ($I(d)$) no material. O coeficiente de absorção $\mu(E)$ pode ser então obtido diretamente pela lei de *Lambert-Beer*:

$$\mu(E) = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I(d)}\right) \quad (6)$$

sendo d a espessura da amostra.

Já o modo de fluorescência ocorre através da detecção das transições radiativas (fluorescência), atribuídas ao decaimento dos elétrons presentes nas camadas mais externas para ocupar vacâncias/buracos deixadas por elétrons ejetados da camada mais interna (K ou L). Neste método, $\mu(E)$ é determinado pela relação da I_0 e a intensidade dos fótons de fluorescência (I_F) fica definida matematicamente como:

$$\mu(E) \propto \frac{I_F}{I_0} \quad (7)$$

Dessa forma, a intensidade de fluorescência é uma medida direta da absorção, o qual é o mecanismo de interesse para a medida de XAS. Este modo de medida possibilita o estudo de amostras com baixas concentrações do elemento a ser investigado, como por exemplo, íons dopantes, o que não é possível em modo de transmissão e, portanto, o método de fluorescência

é o mais apropriado no desenvolvimento do presente estudo, uma vez que o interesse é investigar os efeitos do aumento da concentração de európio no aluminato de lítio, em termos de sua estabilização tanto através de informações da simetria local como do seu estado de oxidação.

Neste trabalho as medidas de absorção de raios-X foram realizadas na linha de luz XAF2 – Proposta XAFS2 #20160536 – do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), na cidade de Campinas-SP. Os dados obtidos foram analisados e tratados usando as interfaces *Athena*, *Artemis* e *Hephaestus* do pacote *Demeter* [79]. Para a análise dos dados EXAFS, o coeficiente de absorção dependente da energia $\mu(E)$ foi convertido para a função de absorção dependente de energia $\chi(E)$ e, em seguida, para o coeficiente de absorção dependente do número de onda $\chi(\vec{k})$. Por fim, os espectros $\chi(\vec{k})$ ponderados k^3 foram transformados pelo método de *Fourier* no espaço R para gerar os espectros $\chi(R)$ versus R em termos da distância real entre o íon central e sua vizinhança. A análise dos dados EXAFS foi realizada seguindo os procedimentos padrão usando o pacote de *software Artemis* e *IFEFFIT* [79].

Capítulo 4: Resultados e Discussões

O presente capítulo abordará os principais resultados obtidos na produção e caracterização estrutural e óptica do aluminato de lítio (LiAl_5O_8) dopado com európio. Paralelamente à exposição dos resultados será apresentado propostas discursivas de modo a desenvolver hipóteses usadas como base na construção de modelos e mecanismos que expressam de maneira coerente os resultados verificados.

4.1 Caracterização estrutural

Neste tópico, serão apresentados os principais resultados de Difractometria de raios X e Espectroscopia de absorção de raios X realizados nas amostras produzidas neste estudo (Tabela 5). Também consistirá de análises complementares, sendo o refinamento *Rietveld* e método de *Williamson-Hall* relativas às medidas de DRX, assim como a interpretação individual das regiões de XANES e EXAFS que constituem os espectros de XAS. Tendo como aspecto principal a elaboração de fundamentos relacionados aos efeitos estruturais ocasionados pelo aumento da concentração do dopante európio no LiAl_5O_8 , elaborando então uma base teórica para a explanação das mudanças observadas nos espectros fotoluminescente e radioluminescente, presentes no próximo tópico (4.2 Caracterização óptica).

Contudo, antes de iniciarmos a apresentação do estudo estrutural, vale ressaltar que foram admitidas algumas aproximações acerca da estrutura LiAl_5O_8 e sobre as possibilidades de incorporação do íon dopante (európio) no sólido.

A primeira aproximação utiliza o fator de ocupação dos íons que constituem a estrutura LiAl_5O_8 . Tomando como referência o estudo proposto por *Famery et al.* [73], o LiAl_5O_8 apresenta célula unitária de forma espinel cúbica, pertencente ao grupo espacial $P4_332$, com parâmetros de rede iguais à a , $b = c = 7,908 \text{ \AA}$ e $\alpha, \beta = \gamma = 90^\circ$. A Figura 3 apresenta de maneira ilustrativa a célula unitária do LiAl_5O_8 , o qual é constituída por sete átomos não equivalentes, em que os cátions Al^{3+} e Li^+ estão distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos.

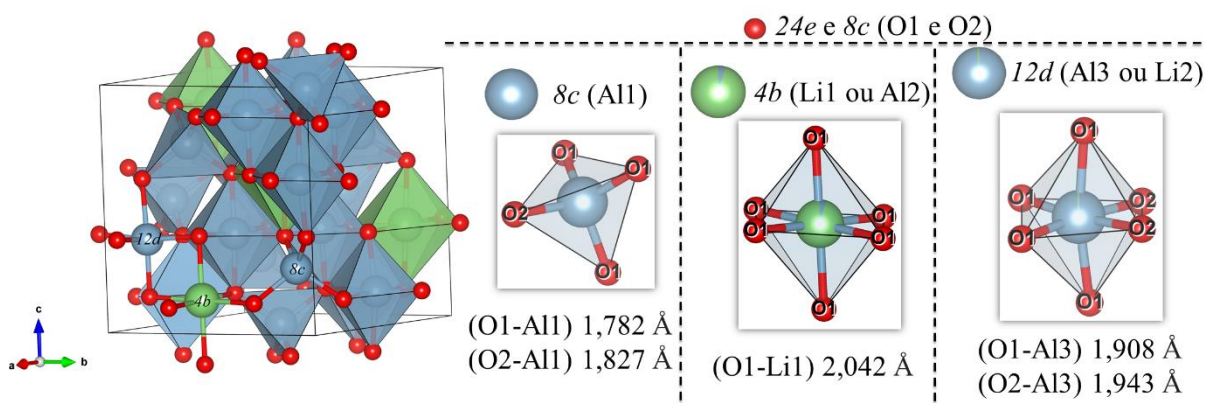


Figura 3: Estrutura cúbica espinel do LiAl_5O_8 e as representações tetraédricas e octaédricas dos cátions alumínio (Al^{3+}) e lítio (Li^+) (ICSD: 10480) [73].

De acordo com a Figura 3, temos a representação do sítio tetraédrico indicado pelo íon de Al1 (8c) e seus primeiros vizinhos O1 e O2, com fator de ocupação igual a 100 % [73]. Além

das representações dos sítios *4b* (Li1 ou Al2) e *12d* (Al3 ou Li2) descritos por geometria octaédrica. Segundo *Famery et al.* [73], existe a possibilidade dos sítios octaédricos *4b* e *12d* serem ocupados tanto por um íon de alumínio quanto por um íon de lítio. Isso porque na configuração *4b* os íons Li1 e Al2 apresentam as mesmas posições atômicas na célula unitária ($x, y = z = 0,625 \text{ \AA}$), o mesmo comportamento é observado para o sítio *12d* pelos íons Li2 e Al3 ($x = 0,368 \text{ \AA}$, $y = 0,118 \text{ \AA}$ e $z = 0,125 \text{ \AA}$). Tendo como diferencial para os dois casos expostos apenas o fator de ocupação (*foc*), os quais são definidos da seguinte forma: para o primeiro caso, aproximadamente 98,60 % da ocupação é dada pelo íon de Li1 enquanto o íon Al2 dispõe com 1,40 % [73]. No segundo caso, temos cerca de 95,70 % de ocupação para o íon de Al3 e, consequentemente, restando o percentual de 4,30 % para o íon Li2 [73]. Portanto, tais propriedades resultam em uma célula unitária contendo quatro configurações de átomos possíveis [73].

Sendo assim, para que haja um melhor entendimento na formação estrutural do LiAl_5O_8 puro e dopado com európio, não será levando em consideração as possibilidades definidas pelos sítios de menores fatores de ocupação (Li2 e Al2). Consequentemente, nesse novo contexto, os átomos não equivalentes para a célula unitária do LiAl_5O_8 a apenas cinco, sendo eles O1 (*24e*), O2 (*8c*), Al1 (*8c*), Al3 (*12d*) e Li1(*4b*). E com isso, uma única possibilidade de arranjo entre eles.

A segunda aproximação está relacionada aos cálculos estequiométricos envolvendo o processo de dopagem. Por causa do LiAl_5O_8 apresentar lítio e alumínio em sua composição molecular, há a possibilidade do íon dopante (európio) se estabilizar tanto no sítio Li1(*4b*) quanto nos sítios Al1 (*8c*) e Al3 (*12d*). Dessa forma, tomando como referência o trabalho de *Silva et al.* [12], o qual define a partir do método de modelagem computacional, as possibilidades de incorporação do íon cério ($3+$ e $4+$) na estrutura LiAl_5O_8 , são os sítios de alumínio (Al1 e Al3), sugerindo que os cálculos estequiométricos atribuídos a dopagem devem ser realizado para o composto alumínio. Dessa maneira, levando em consideração o fato de que os íons cério e európio são elementos que pertencem à mesma família (família IIIB) e, consequentemente, dispõem de características químicas semelhantes, podemos propor que o európio, também consistirá com maiores possibilidades de incorporação em sítios Al1 e Al3. Logo, assumimos que os defeitos estruturais originados pelo processo de dopagem estão relacionados em uma primeira aproximação à estabilização do európio em sítios de alumínio.

4.1.1 Difratometria de raios X

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as amostras sintetizadas via sol-gel modificado utilizando a D-(+)-Glicose anidra como agente. Além disso, dispõe dos padrões cristalográficos determinados por *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73] e *Geller e Bala* (ICSD: 109353) [80], referente à estrutura cristalina do aluminato de lítio (LiAl_5O_8) e do aluminato de európio na fase *perovskita* (EuAlO_3), respectivamente.

De acordo com os difratogramas, é possível afirmar de maneira qualitativa que as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$)¹ apresentam picos cristalinos com posições, ângulos e intensidades relativa correspondentes ao propostos por *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73]. Entretanto, ao realizar uma análise mais precisa, utilizando o software *X'pert* [70,81], foi possível identificar que as amostras dopadas com 4 e 5 % de európio exibem picos de difração que não pertencem à fase cristalina principal LiAl_5O_8 , bem como definir a estrutura EuAlO_3 como o tipo de fase cristalina secundária formada.

Outrossim, nota-se pela Figura 4 que os difratogramas referentes às amostras dopadas com 4 e 5%, além de indicarem a coexistência da fase principal e secundária no mesmo espectro de DRX, mostram também que os picos de difração atribuídos à fase espúria se tornam mais intensos à medida que se aumenta a concentração do európio, sugerindo que, quanto mais európio no LiAl_5O_8 , maior é a estabilização da fase EuAlO_3 . Dessa forma, é factível atribuir o surgimento do EuAlO_3 ao aumento da concentração de európio, isso porque a fase secundária observada contém o elemento európio em sua composição molecular.

Com base no trabalho proposto por *Y. Onishi et al.* [82], o qual realiza o estudo da influência da concentração do dopante európio na estrutura alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) destacamos alguns dos fatores que proporcionaram o surgimento da fase secundária no LiAl_5O_8 . Segundo os autores, a principal causa do surgimento da fase secundária EuAlO_3 em seu estudo são as diferenças entre o ambiente químico do Eu^{3+} e do Al^{3+} , em especial, a diferença do raio iônico (r_i) entre o íon dopante Eu^{3+} ($r_i = 0,947 \text{ \AA}$) [63] em relação ao íon de Al^{3+} ($r_i = 0,535 \text{ \AA}$) [63]. Tais fatores proporcionam uma modificação local da rede cristalina desfavorecendo a periodicidade do cristal. Sendo assim, levando em consideração apenas a análise qualitativa, bem como a capacidade de resolução instrumental da técnica de difração de raios X (DRX),

¹ Visando a simplificação textual adotamos as nomenclaturas atribuídas às amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), conforme apresentado na Tabela 5.

supomos inicialmente que o limite de solubilidade da estrutura aluminato de lítio em relação ao dopante európio está entre 3 e 4 %.

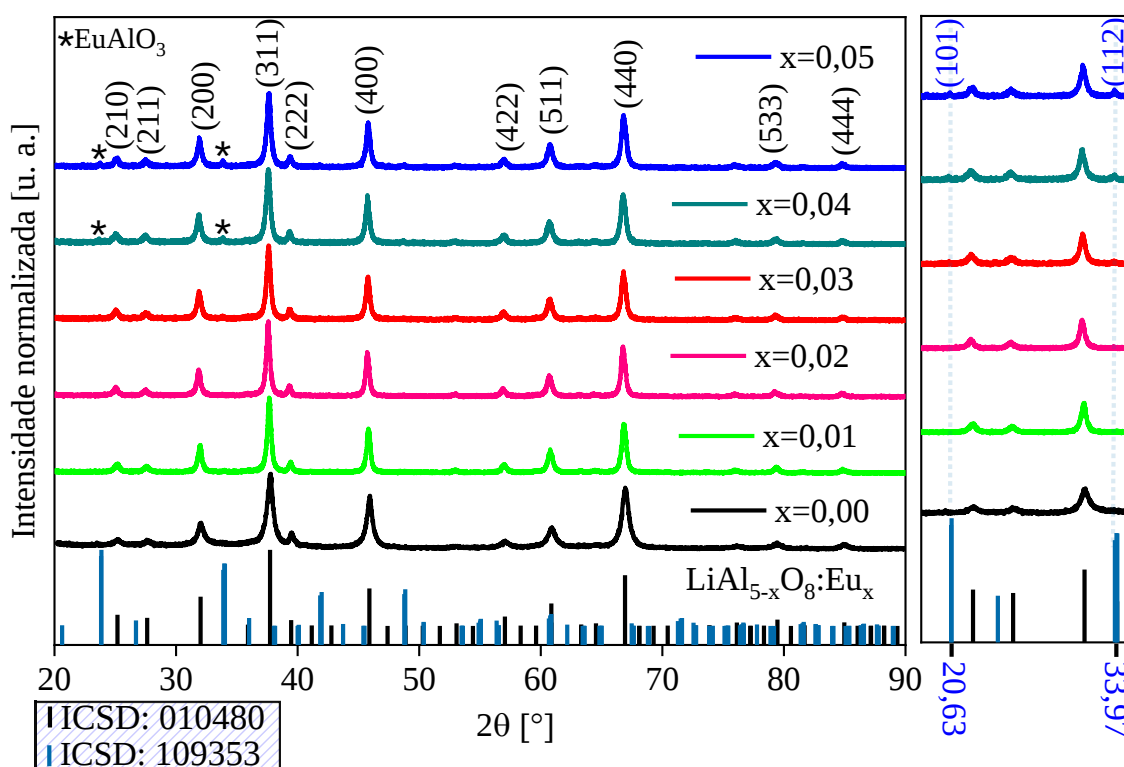


Figura 4: Difratomogramas de raios X obtidos para o LiAl_5O_8 puro e dopado com európio, anexado com os padrões do LiAl_5O_8 -ICSD: 10480 e EuAlO_3 -ICSD: 109353.

4.1.1.1 Refinamentos *Rietveld*

A Figura 5 apresentam os refinamentos *Rietveld* realizados para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), expressando de forma quantitativa os efeitos estruturais ocasionados pelo aumento da concentração de európio na matriz LiAl_5O_8 . Como parâmetro experimental foram utilizados os difratogramas presentes na Figura 4, enquanto que os parâmetros teóricos foram empregados os padrões *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73] referente à fase principal e *Geller e Bala* (ICSD: 109353) [80] devido ao surgimento da fase secundária EuAlO_3 nas amostras.

Com base no ótimo ajuste entre as curvas teóricas ($y_i(\text{teo})$) e os pontos experimentais ($y_i(\text{obs})$), caracterizado pelo baixo ruído na linha base ($y_i(\text{calc})$), assim como, pelos indicadores de qualidade χ^2 (Fator qualidade de ajuste) e R_B (Fator de Bragg) apresentarem valores próximo ao estabelecido $\chi^2 \approx 1$ e $R_B \sim 5\%$ [83], podemos afirmar que os refinamentos executados mostram considerável grau de confiabilidade e qualidade. Além disso, mediante o refinamento,

foi confirmado que todas as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8 \cdot \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$) apresentam célula unitária de forma espinel cúbica, pertencente ao grupo espacial $P4_332$, conforme estabelecido por *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73].

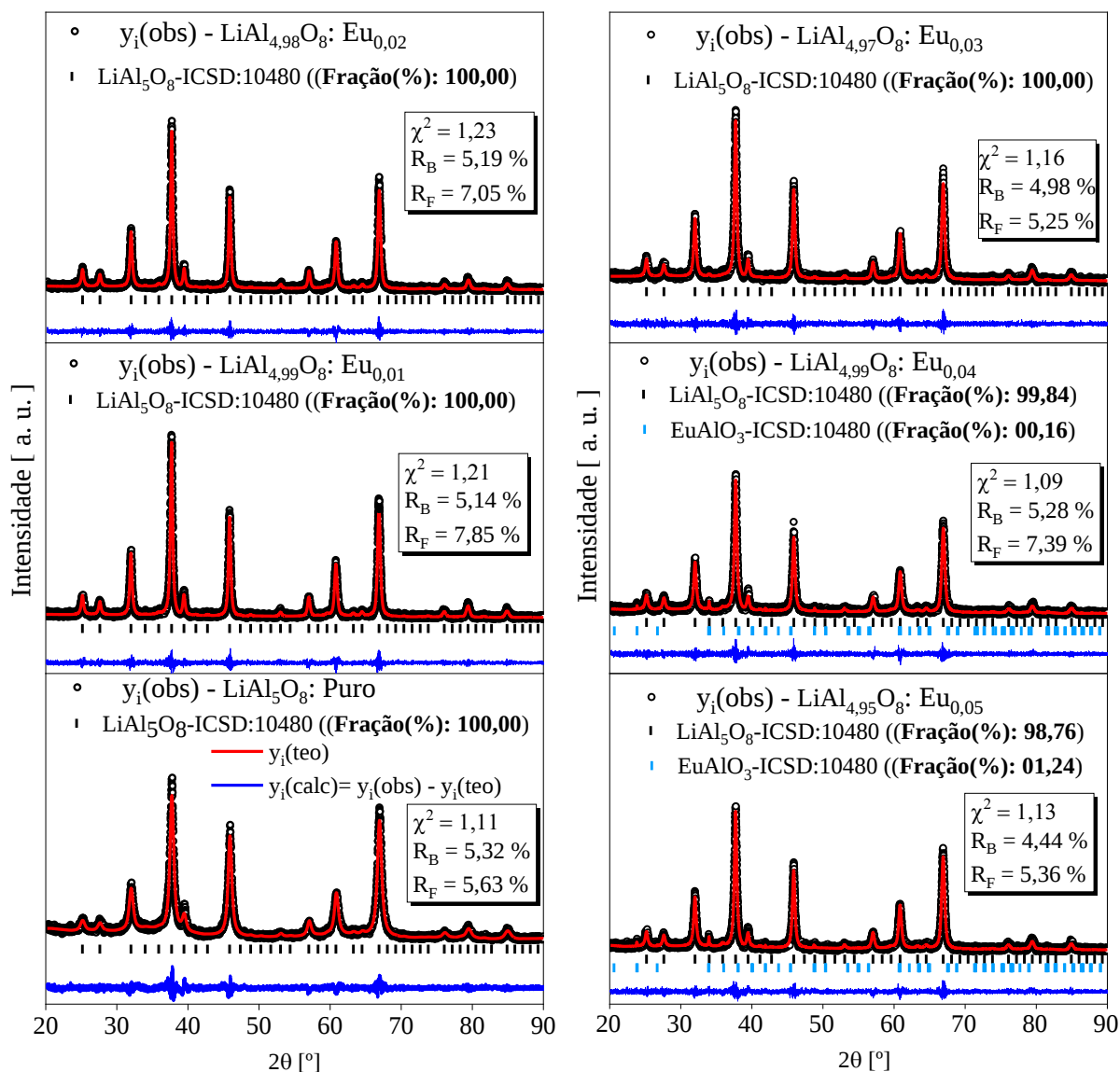


Figura 5: Refinamento *Rietveld* obtido a partir dos difratogramas presentes na Figura 4.

Por outro lado, constatamos uma pequena diferença nos valores de parâmetros de rede (a , b e c) em relação ao estimado teoricamente (Tabela 7), os quais apresentam erro relativo 1,3 - 3,5 %, considerado muito baixo. Logo, é possível afirmar que os valores dos a , b e c , obtidos experimentalmente possuem grande equivalência com a estimativa teórica. A Tabela 7, também demonstra os valores de tamanho médio do cristalito aparente (t_{fpp}) e microdeformação (ε_{fpp}), obtidos através do refinamento *Rietveld*.

Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), mediante o refinamento *Rietveld*.

$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$	$a, b = c [\text{\AA}] (\pm 3 \times 10^{-4})$		$t_{\text{fpp}} [\text{nm}]$	$\varepsilon_{\text{fpp}} (10^{-3})$
	$^*\text{LiAl}_5\text{O}_8$	7,9080		
	$^*\text{LiAl}_5\text{O}_8$	7,8997		
x=0,01	7,9079		55,70	1,71
x=0,02	7,9031		43,20	2,31
x=0,03	7,9030		36,41	1,86
x=0,04	7,9019		28,90	2,90
x=0,05	7,9018		29,10	2,85

*Valor definido por *Famery et al.*, 1979 (ICSD: 10480).

*Valor obtido para a amostra pura.

De maneira geral, todos os valores de t_{fpp} se apresentam em escala nanométrica entre 13,10 - 55,70 nm. Já os termos de ε_{fpp} sugerem que as amostras dopadas em relação à amostra pura se expõem com menor microdeformação. Em contrapartida, nota-se que conforme o aumento da concentração do dopante os valores da ε_{fpp} sofrem um aumento gradativo, o que de fato já era esperado para ambos os casos, visto que os Eu^{3+} e Al^{3+} apresentam diferenças físicas e químicas bem relevantes, com isso acarretando e intensificando as microdeformações estruturais [63].

Além das informações estruturais apresentadas, foi possível quantificar a fase EuAlO_3 observada nos limites de concentração 4 e 5 % com valores a cerca de 0,16 % e 1,24 %, respectivamente. O que confirma o aumento gradativo da fase secundária conforme o acréscimo do dopante no material hospedeiro. Tais informações, solidificam a suposição que o limite de solubilidade da matriz hospedeira em relação ao dopante európio está entre 3 e 4 %. Logo, considerando o baixo valor de contribuição da fase EuAlO_3 (0,16 %) verificada na amostra $\text{LiAl}_{4,96}\text{O}_8: \text{Eu}_{0,04}$, pode-se propor que o limite de solubilidade se depara com valor relativamente próximo a concentração de 4 %.

Tabela 8: Largura a meia altura (FWHM) e baricentro ($2\theta_c$) das reflexões (211), (h00), (h11), (h22) e (44l) para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$).

(hkl)	FWHM (10^{-3}) - $2\theta_c$ [°]					
	$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$					
	X=0,00	X=0,01	X=0,02	X=0,03	X=0,04	X=0,05
(210)	4,79-25,19	3,26-25,16	3,25-25,18	3,50-25,17	3,77-25,18	3,78-25,18
(211)	4,80-27,64	3,24-27,60	3,20-27,62	3,46-27,62	3,72-27,67	3,72-27,67
*(220)	4,85-32,02	3,20-31,98	3,12-32,01	3,42-32,00	3,66-32,01	3,66-32,01
*(311)	4,96-37,74	3,21-37,70	3,07-37,72	3,41-37,72	3,63-37,73	3,63-37,73
(222)	5,01-39,48	3,22-39,44	3,06-39,47	3,42-39,46	3,63-39,47	3,63-39,47
*(400)	5,22-45,91	3,30-45,86	3,11-45,89	3,49-45,89	3,69-45,90	3,69-45,90
(422)	5,73-57,07	3,61-57,01	3,41-57,04	3,79-57,02	3,98-57,05	3,99-57,05
*(511)	5,95-60,88	3,77-60,81	3,58-60,86	3,95-60,85	4,15-60,87	4,15-60,87
*(440)	6,35-66,95	4,07-66,87	3,92-66,92	4,26-66,91	4,48-66,93	4,48-66,93
(533)	7,43-79,60	4,92-79,40	4,90-79,45	5,15-79,45	5,43-79,47	5,43-79,47
(444)	8,01-84,99	5,39-84,89	5,44-84,94	5,65-84,94	5,97-84,96	5,98-84,96

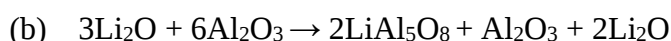
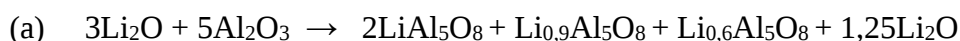
*Picos cristalinos com maiores intensidades relativas, destacados na Figura 8 (b).

Como destacado na Figura 4, o padrão de DRX do LiAl_5O_8 apresenta onze picos bem definidos os quais são identificados pelas linhas de reflexões (211), (h00), (h11), (h22) e (44l). Através do refinamento *Rietveld* foi possível extrair com maior exatidão os valores de largura à meia altura (FWHM) e baricentro ($2\theta_c$) de cada uma das reflexões destacadas, como resultado foi obtida a Tabela 8. Ao analisarmos a Tabela 8, nota-se que o aumento da concentração de európio implica em variações nos valores de $2\theta_c$ e FWHM, indicando o deslocamento dos picos de difração para a direita, bem como a formação de picos mais largos, particularmente, os picos de maiores intensidades relativas (200), (311), (400), (511) e (440). O que de fato é verificado na Figura 8 (b) mediante a ampliação dos difratogramas (Figura 4).

Acreditamos que tais mudanças no perfil dos picos de difração sejam proporcionadas

por efeitos microestruturais no sólido cristalino, produzidas pelo processo de dopagem. Proporcionando a formação de defeitos de linha ou superficiais, conhecidos como falhas de empilhamento, típicos em estruturas cúbicas quando a variações estequiométricas [84–86]. Como não foram realizadas mudanças na estequiometria do LiAl_5O_8 , apenas a dopagem com európio, propomos que as variações de estequiometria estariam ligadas a volatilidade do lítio (Li^+). Sendo assim, tomando como referência o trabalho de *Choi et al.* [43], propomos que a volatilidade do Li^+ pode ser descrita pelos seguintes processos químicos:

Reação 1:



Segundo *Choi et al.* [43], a redução estequiométrica de lítio está associada à sua dissolução proporcionada pelo grande tempo de tratamento térmico. No entanto, ao compararmos as condições e métodos de síntese adotadas *Choi et al.* [43] em relação às condições empregadas no presente estudo (3.1 Síntese das amostras), verifica-se que as condições de tempo de calcinação empregadas nesta tese são consideradas baixas. Logo, é factível argumentar que a dissolução do lítio na forma de óxido (Li_2O) não esteja relacionada ao tratamento térmico.

Dessa forma, como contraproposta, sugerimos que a variação estequiométrica do lítio descrita na Reação 1: (a), consista devido à redução do processo de complexação do íon metálico (Li^+) no ligante químico (ácido sacárico). Ou seja, sabemos que na fase de transição sol-gel, inicialmente ocorre o processo de hidrólise da D-(+)-Glicose anidra (cadeia cíclica) e dos agentes precursores (sais), produzindo moléculas de cadeia aberta ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). As quais, sofrem oxidação devido à presença do ácido nítrico (HNO_3) proveniente do processo de hidrólise dos sais LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, formando o ácido sacárico ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$). Além da oxidação da $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ a hidrólise salina é responsável pela dissociação dos cátions Li^+ , Al^{3+} e Eu^{3+} (íons metálicos). Em seguida, devido ao processo de agitação magnética à temperatura constante ($150^\circ\text{C}/3\text{h}$), temos a desidratação e homogeneização da solução (sol) obtendo um material mais denso e com os agentes de partida mais bem distribuídos (gel).

Tendo como resultado no fim desses processos a formação de um novo composto, constituído pela reação de um ligante químico com um íon metálico central o qual é complexado com as moléculas do ácido sacárico. A Figura 6 esquematiza os argumentos citados acerca da

complexação do íon metálico, além disso a Reação 2 (a), (b) e (c), descreve as possíveis representações moleculares do processo químico sugerido.

➤ Processo de hidrólise da D-(+)- Glicose Anidra

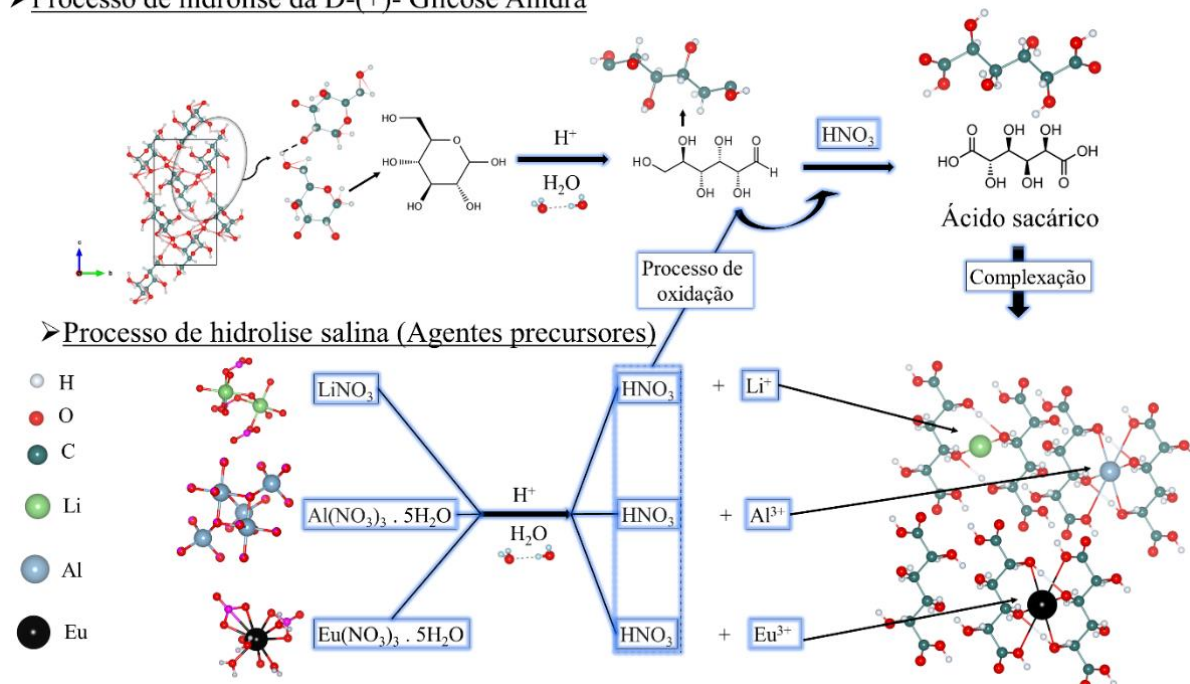
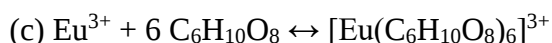
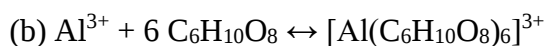
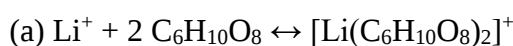


Figura 6: Representação do processo de hidrólise do agente polimerizante e agentes precursores (hidrólise salina), tomando como referência o trabalho de *Gabal et al.* [87].

De acordo com Figura 6, a presença do íon európio no gel, por ser mais eletronegativo ($\text{Eu} = 1,20$) que o lítio ($\text{Li} = 0,97$) modificaria essa distribuição do ligante químico, tomando para si um maior número de moléculas complexantes tornando o lítio (menor eletronegatividade) desfavorecido, fazendo com que um percentual de lítio sofra dissolução se estabilizando como Li_2O , o que pode ocasionar a deficiência estequiométrica de lítio.

Reação 2:



O gráfico presente na Figura 7 confirma de forma quantitativa através dos fatores de ocupação (*foc*) dos íons de lítio (Li1), obtidos pelo refinamento *Rietveld* (Figura 5), os argumentos apresentados sobre a dissolução do Li^+ . De acordo com a Figura 7, o LiAl_5O_8 puro tem uma ocupação quase total de lítio, ou seja, nessa condição o sólido produzido apresenta-se

com poucas falhas estruturais do tipo vacância de lítio (V'_{Li}) estando em extrema concordância com a referência teórica [73].

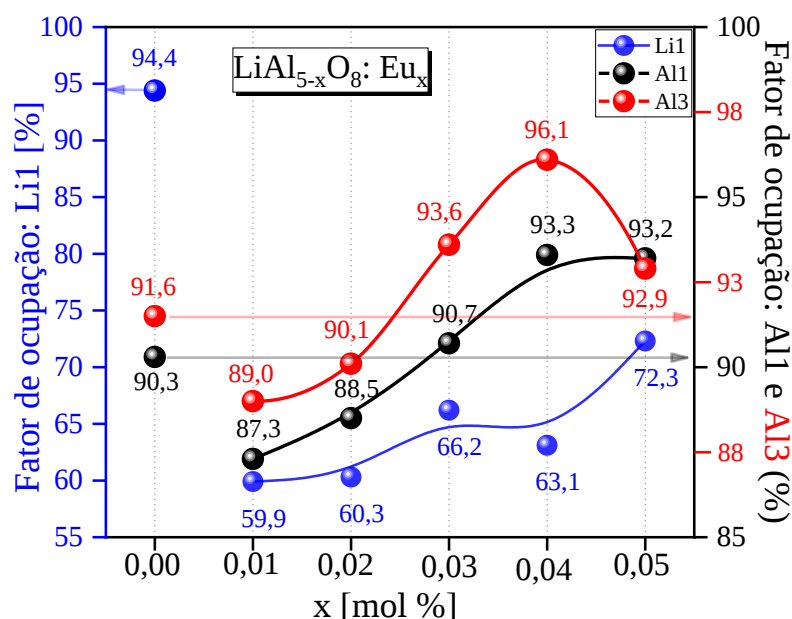


Figura 7: Fator de ocupação dos sítios Li1(4b), Al1(8c) e Al3 (12d), obtidos através do refinamento *Rietveld* (Figura 5).

Também, pela Figura 7 é verificado que as amostras dopadas (amostras $LiAl_{5-x}O_8:Eu_x$, com $0,01 \leq x \leq 0,05$) expressam uma redução significativa dos valores dos *foc* do lítio (Li1) em relação à referência [73], indicando que a incorporação do európio no processo de síntese sol-gel proporciona a dissolução do lítio. Por outro lado, tomando como análise apenas as amostras dopadas é constatado um aumento para os valores de *foc* do Li1 de forma gradativa conforme o acréscimo da concentração do dopante na estrutura, sugerindo que o aumento da concentração do dopante reduz a dissolução do lítio. O que é aceitável, já que no processo de dopagem é feita uma substituição estequiométrica de um íon de maior eletroatividade (alumínio, $Al=1,61$) por um de menor eletronegatividade (európio) o que facilitaria a complexação do íon Li^+ ao ligante químico $C_6H_{10}O_8$. Portanto, com base nos *foc* do lítio é comprovada a existência da dissolução do lítio nas amostras dopadas com európio, consequentemente, há formação de defeitos estequiométricos, como sugere a Reação 1: (a). Para este caso, propomos como forma de solucionar a dissolução do lítio, verificada para as amostras dopadas, estudos envolvendo a condição ideal de concentração molar do agente quelante (D-(+)-Glicose anidra), já que consideramos a concentração molar fixa igual a $9,97 \text{ g.mol}^{-1}$, obtida através do estudo para a

produção da amostra pura [10–12].

Ainda pela Figura 7 verifica-se o comportamento dos fatores de ocupação para os sítios de alumínio (Al1 (8c) e Al3 (12d)) em função da concentração do dopante. Observa-se um aumento sistemático nos valores de *foc* tanto para o sítio Al1 quanto Al3 conforme o acréscimo de dopante na estrutura, indicando a possível incorporação do íon dopante (Eu^{3+}) em ambos os sítios. Também é verificado que no intervalo de 1 a 4% de európio, os valores atribuídos ao sítio Al1 crescem de forma mais acentuada em relação aos valores de ocupação do Al3, indicando uma maior preferência do íon európio no sítio Al1. Fato este já mencionado nos estudos propostos por *Silva et al.* [12] e *Teixeira et al.* [25]. Segundo os autores, a preferência da estabilização do európio no sítio Al1 em relação ao sítio Al3 deve-se à sua baixa energia de coesão, isto é, apresenta uma menor energia de ligação com os primeiros vizinhos (oxigênio) o que facilitaria a reorganização do íon dopante quando inserido.

Além disso, explicamos a redução da ocupação vista para a concentração de 5%, como sendo a incorporação do európio na estrutura secundária EuAlO_3 formada pelo excesso de dopante na fase LiAl_5O_8 . Também ressaltamos que a amostra dopada com 4 % de európio apresenta fase secundária (Figura 5), contudo, apresenta um percentual considerado baixo (0,16%) não afetando de forma direta o *foc*.

Outra possibilidade de falhas estruturais ocasionadas pela dissolução do lítio no LiAl_5O_8 é a formação de fragmentos da fase secundária $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10,45,88], podendo ser expressa quimicamente pela Reação 1: (b). A existência de fragmentos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no sólido condiciona uma nova possibilidade de incorporação do íon európio. Além do mais, segundo *Onishi et al.* [82], a fase alumina alfa tem baixo limite de solubilidade em relação ao dopante európio apontando a formação da fase EuAlO_3 em concentrações próximas a 1 %.

Deste modo, em virtude dos argumentos mencionados propomos, que há possibilidade do limite de solubilidade do LiAl_5O_8 ser em 1 % de európio, contrapondo os resultados verificados nos difratogramas (Figura 4). Uma forma de comprovar a existência do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e da fase secundária EuAlO_3 em concentrações menores de 3 %, seria a realização da medida de DRX com energias menores a utilizada no presente (8,05 keV $\sim$ 1,54 Å), proporcionando uma medida de maior resolução espectral o que permitiria identificar os picos de difração da EuAlO_3 . Também consideramos que a não verificação das fases Li_2O , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e EuAlO_3 nos difratogramas (Figura 4), deve-se, a primeira pela sua volatilidade [43–45,89,90], a segunda e

terceira por se apresentarem em pequenas proporções no sólido. Todavia tais variações são capazes de promover modificações microestruturais na rede cristalina, como é verificado na Tabela 8 e Figura 8 (b).

4.1.1.2 Método de Williamson-Hall

Em adição aos argumentos atribuídos às causas do deslocamento e alargamento das reflexões destacadas na Figura 8 (b), observamos que há uma correlação entre os resultados apresentados no refinamento *Rietveld* e os descritos pelo método de *Williamson-Hall* (WH).

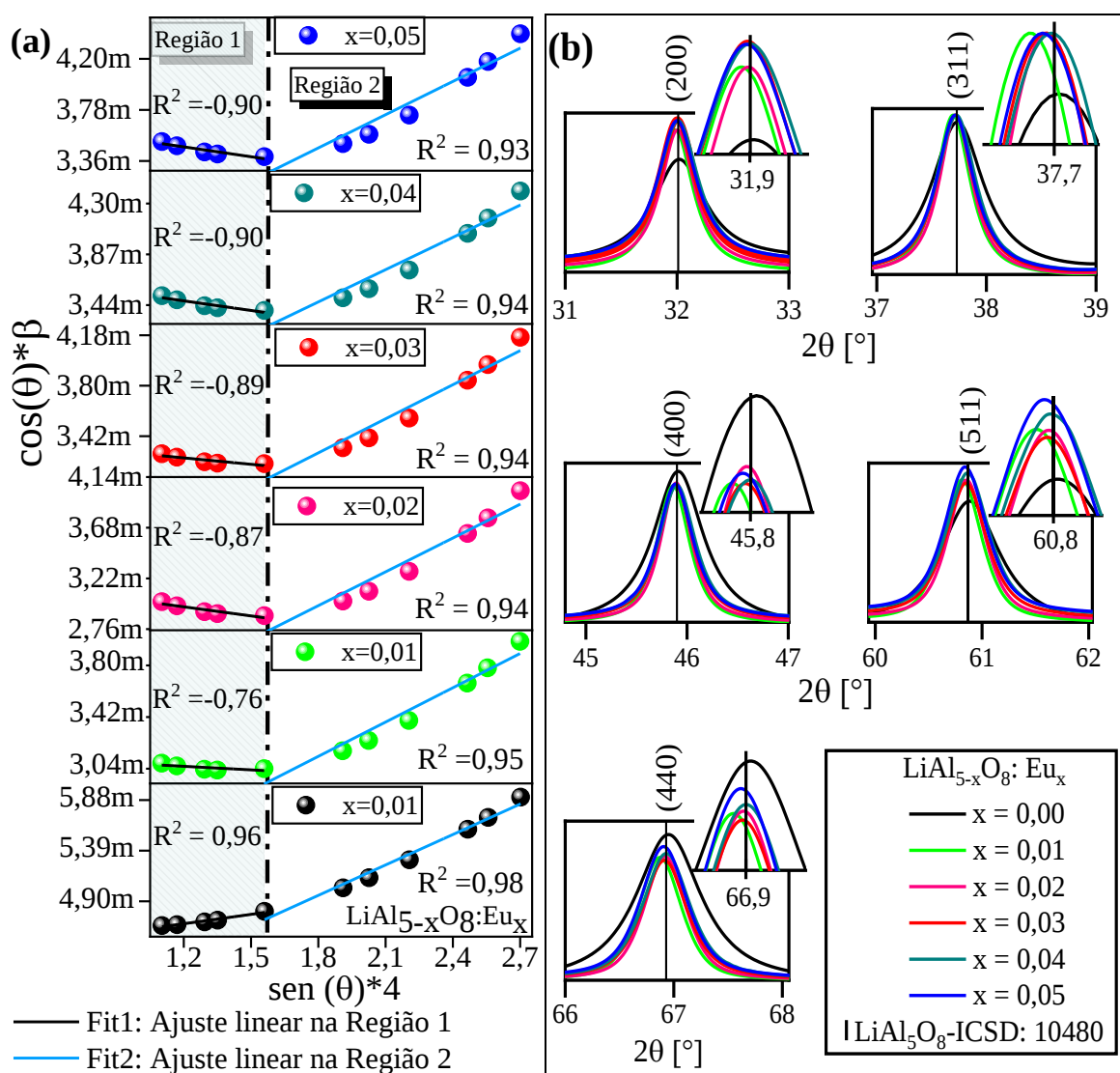


Figura 8: (a) Gráfico de *Williamson-Hall* (WH) para o LiAl_5O_8 puro e dopado com diferentes concentrações de európio, obtidos a partir das larguras das reflexões a meia altura (FWHM) e baricentro ($2\theta_c$) contidas na Tabela 8. (b) Ampliação dos difratogramas (Figura 4) indicando as variações das FWHM e $2\theta_c$ dos picos de maiores intensidades relativas.

O método WH, emprega as informações contidas nos difratogramas (Figura 4 e Tabela 8), tornando possível, mediante as informações extraídas dos ajustes lineares realizados (Figura 8 (a)), estimar o grau de microdeformação (ϵ_{HW}) e tamanho médio de cristalito (t_{HW})². Iniciando por uma análise qualitativa, através da descrição do gráfico de WH normalizado (Figura 9), obtido para o $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$). De acordo com a Figura 9, observa-se que a amostra pura apresenta um perfil diferenciado em relação às amostras dopadas. Tendo como consequência duas regiões distintas para a interpretação do gráfico de WH, sendo elas denominadas como Região 1 e Região 2, as quais indicam dois comportamentos microestruturais (ϵ_{HW}), definidos como $\epsilon_{HW(1)}$ e $\epsilon_{HW(2)}$, respectivamente.

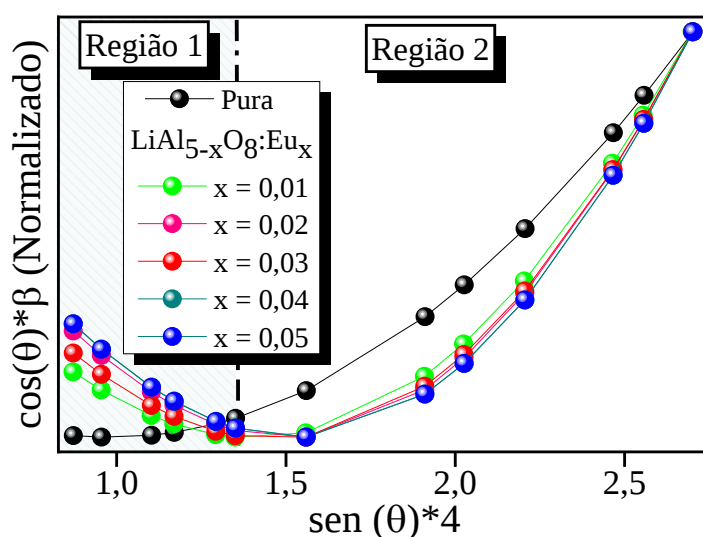


Figura 9: Gráfico de WH normalizado dividido em duas regiões de análise.

A Região 1 indica que as amostras dopadas com európio apresentam um comportamento de contração da célula unitária o que é confirmado de forma quantitativa através dos valores negativos de $\epsilon_{HW(1)}$ (Tabela 9) [78], obtidos através dos ajustes lineares no gráfico de WH (Figura 8 (a)). Por outro lado, o mesmo grupo de amostra descrevem para a Região 2 um comportamento de microdeformação ($\epsilon_{HW(2)}$) positivo, sendo atribuído à conduta crescente dos valores $\beta_{exp} * \cos\theta$, caracterizando a expansão da rede cristalina (Tabela 9) [78]. Diferentemente das amostras dopadas, a amostra pura indica um comportamento único, apresentando valores de microdeformação ($\epsilon_{HW(1)}$ e $\epsilon_{HW(2)}$) positivos tanto para a Região 1 quanto para a Região 2.

² Os métodos utilizados para na obtenção do gráfico de *Williamson-Hall*, bem como na aquisição dos valores estimados para o tamanho médio do cristalito (t_{HW}) e microdeformação estipulada são descritos no subtópico 3.2.3 Método *Williamson-Hall*.

Conceitualmente, propomos que o motivo pelo qual verificamos dois comportamentos no gráfico de WH (Região 1 e Região 2) para as amostras dopadas com európio, consiste na presença do processo químico descrito na Reação 1: (b), nos levando a sugerir mais uma vez à coexistência da estrutura LiAl_5O_8 (dominante) com a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pequenas proporções), como já relatamos ao explicarmos as variações dos foc (Figura 7). Desta maneira, sabendo do baixo limite de solubilidade da estrutura alumina alfa em relação ao európio [82], propomos o comportamento negativo da $\varepsilon_{\text{HW}(1)}$, como sendo efeito da presença de fragmentos de EuAlO_3 no sólido cristalino LiAl_5O_8 (este argumento leva em consideração as diferenças dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas, conforme será apresentado na página 46).

Outro ponto de vista que fomenta esta hipótese se baseia nos difratogramas, assim, de acordo com a Figura 4 a fase cristalina EuAlO_3 é caracterizada pelos picos de reflexão (101) e (112) os quais apresentam maiores intensidade relativa no mesmo intervalo angular ($2\theta = 25\text{-}37^\circ$) em que é constatado comportamento negativo microestrutural ($\text{sen}\theta^* = 0,85\text{-}1,30^\circ$). Sugerindo que para condições de concentração igual ou superior a 1 % de európio a fase secundária EuAlO_3 é formada, o que explicaria a contração do sólido. Já a Região 2, é predominantemente descrita pela fase cristalina principal (LiAl_5O_8).

Em termos quantitativos, ao associarmos a Região 1 e Região 2 por um valor médio (média aritmética), conforme a Tabela 9, é constatado que os valores médios de microdeformação (ε_{HW}), verificados para as amostras dopadas, apresentam-se superiores em relação ao obtido para a amostra pura. Além disso, os valores ε_{HW} aumentam sistematicamente conforme o aumento da concentração de európio. O mesmo comportamento foi observado para os valores microestruturais ($\varepsilon_{\text{ftpp}}$) obtidos pelo refinamento *Rietveld* (Figura 5 e Tabela 7).

Logo, podemos afirmar que, tanto o método *Williamson-Hall* quanto o método *Rietveld*, indicam que a incorporação do európio na estrutura LiAl_5O_8 ocasiona modificações microestruturais, os quais tendem a se intensificar à medida que o aumento da concentração do dopante é realizado. Isso já era esperado, tendo como base a grande diferença de ambiente químico do alumínio ($\text{Al}^{3+} = \text{Al1}$ ou Al3) em relação ao íon dopante no estado trivalente (Eu^{3+}), como a grande diferença dos valores de raio iônico e distâncias médias entre seus primeiros vizinhos [73,91]. Além do mais, colocamos como possível a incorporação do európio os sítios Al1 , sendo que o európio apresenta em seu estado mais estável (Eu^{3+}) coordenação mínima igual a VI enquanto que o Al1 exibe geometria tetraédrica (IV) [63], ou seja, com coordenação

menor em relação ao íon Eu^{3+} , o que proporciona maiores distorções na rede consequentemente o aumento da microdeformação estrutural. Sendo necessário uma energia de incorporação relativamente alta para que toda a composição de európio (como dopante) permaneça estável na estrutura [82].

Tabela 9: Valores estimados para o tamanho médio do cristalito aparente (t_{WH}) e microdeformação (ϵ_{WH}) obtidos mediante o gráfico de *Williamson-Hall* (Figura 8 (a)).

$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$	Região 1		Região 2		Valor médio	
	$t_{\text{WH}(1)} [\text{nm}]$	$\epsilon_{\text{WH}(1)} (10^{-4})$	$t_{\text{WH}(2)} [\text{nm}]$	$\epsilon_{\text{WH}(2)} (10^{-4})$	$t_{\text{WH}} [\text{nm}]$	$\epsilon_{\text{WH}} (10^{-4})$
X=0,00	33,50	0,30	39,12	2,62	36,31	1,46
X=0,01	45,81	-0,75	89,34	1,19	67,58	0,22
X=0,02	44,00	-0,36	94,23	0,98	69,12	0,31
X=0,03	41,96	-0,62	82,25	1,17	62,11	0,2
X=0,04	38,10	-0,37	79,23	1,11	58,67	0,37
X=0,05	37,99	-0,37	79,20	1,10	58,59	0,365

Ao particularizar os valores de microdeformação, obtidos para a Região 1 ($\epsilon_{\text{WH}(1)}$) do gráfico de WH, nota-se que de acordo com a Tabela 9 a amostra dopada com 1 % de európio, apresenta-se com valor da $\epsilon_{\text{WH}(1)}$ bem superior em relação às outras amostras dopadas. Uma possível justificativa, partindo dos resultados extraídos para o *foc* (Figura 7), onde verificamos que para a concentração de 1 % de európio temos os menores fatores de ocupação de Li1, Al1 e Al3, indica uma maior desordem estrutural. Tais indícios torna oportuno uma maior deformação na rede cristalina, bem como o surgimento de falhas estequiométricas devido à dissolução do lítio, provocando o deslocamento e alargamento das reflexões (200), (311), (400), (511) e (440), conforme aponta a Tabela 8 e Figura 8 (b). Por outro lado, para explicar a redução dos valores $\epsilon_{\text{WH}(1)}$, é proposto que o aumento da concentração do dopante no hospedeiro, como já relatado, reduza o processo químico de dissolução do lítio. Conforme é observado a partir do aumento da ocupação do sítio Li1 (Figura 7).

A Tabela 9, também indica que a amostra dopada com 4 % de európio, dispõem do

maior valor médio da microdeformação (ε_{WH}) dentre todas as amostras dopadas. Acreditamos que este comportamento esteja relacionado com os maiores percentuais de ocupação nos sítios Al1 e Al3 do LiAl_5O_8 apresentado pela amostra dopada com 4 % em relação às demais, conforme o apresentado na Figura 7. Em outras palavras, sugerimos que quanto maior o *foc* um quantitativo maior do elemento európio encontre-se estabilizado no sítio referência, nesta situação, os sítios Al1 e Al3.

Portanto, justificamos as variações numéricas presentes Tabela 9, como sendo atribuídas ao aumento de európio na estrutura, uma vez que a microdeformação também está diretamente ligada à mudança estrutural promovida pela presença ou não do dopante (európio) no LiAl_5O_8 (ocupando o sítio Al1 ou Al3).

Sob o mesmo ponto de vista microestrutural, porém, analisando de acordo com a lei de *Vergard's* [92], ou seja, que relaciona à variação dos parâmetros rede a , b e c (Tabela 7) em função da concentração do dopante (európio). De forma complementar, associamos a lei de *Vergard's* com os valores estimados de cristalito pelo método *Rietveld* (Tabela 7) e *Williamson-Hall* (Tabela 9) (t_{fpp} e t_{HW}). Verifica-se, em termos quantitativos, tomando como referencial a amostra pura, que os valores estimados de t_{fpp} , t_{HW} , a , b e c (Tabela 7) indicam que a incorporação do európio no sólido LiAl_5O_8 proporciona a expansão do cristalito, bem como a expansão da célula unitária. Este comportamento era previsto, uma vez que o raio iônico do íon dopante Eu^{3+} ($r_i = 0,947 \text{ \AA}$) [63] é superior ao valor do íon de Al^{3+} ($r_i = 0,535 \text{ \AA}$) [63].

Por outro lado, tomando como referência apenas as amostras dopadas, esperava-se de acordo com Lei de *Vergard's* que os parâmetros a , b e c , aumentassem de forma linear até atingir a condição de concentração que expressa o limite de solubilidade LiAl_5O_8 que é próximo de 3 % de európio, em seguida, sofressem uma redução em seus valores. No entanto é verificado que os valores de a , b e c , sofrem redução de forma sistemática conforme o aumento da concentração de európio (1 a 5 %). Comportamento este, também observado para as estimativas de t_{fpp} (Tabela 7) e t_{HW} (Tabela 9). Portanto, a redução desses parâmetros ocorre de forma inesperada, já que teoricamente é feito a substituição de um íon de menor dimensão (Al^{3+}) por um de maior (Eu^{3+}).

Tais comportamentos reforçam a hipótese de que o limite de solubilidade da matriz hospedeira LiAl_5O_8 , aconteça em condições de 1 % de európio existindo pequenos fragmentos da fase secundária EuAlO_3 . Dessa forma, ao considerarmos que o percentual da fase EuAlO_3

aumenta de acordo com a dopagem e sabendo que os parâmetros a , b e c da fase principal LiAl_5O_8 (a , b e $c = 7,908 \text{ \AA}$) [73], apresentam-se com valores superiores aos da fase EuAlO_3 (a , $b = 5,292 \text{ \AA}$ e $c = 7,458 \text{ \AA}$) [80], concluímos que a redução dos a , b e c esteja ligada à redução LiAl_5O_8 e o crescimento da EuAlO_3 no sólido, fortalecendo a suposição proposta na discussão do gráfico de WH (página 44).

Para uma melhor visualização dos comportamentos observados nos valores t_{fpp} , t_{HW} e a , b e c obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8\text{:Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$), foi produzido um gráfico, presente na Figura 10.

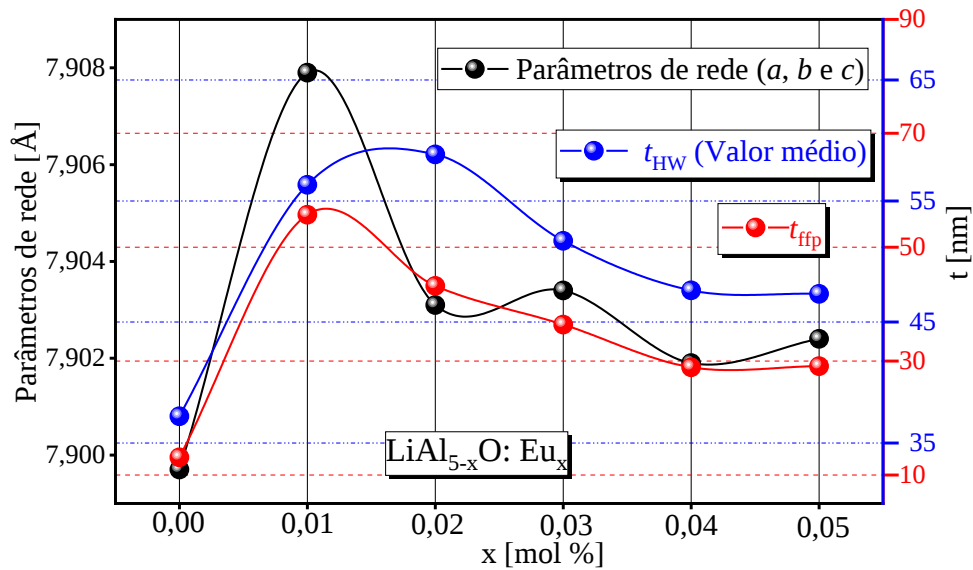


Figura 10: Comportamento dos valores de t_{fpp} , t_{HW} e a , b e c em função da concentração de európio (Tabela 7 e Tabela 9).

Desta forma, tendo em vista as descrições acerca do comportamento no gráfico de WH normalizado (Figura 9), em especial, sobre a Região 1, bem como as informações extraídas do método *Rietveld*, reafirmamos a possibilidade da fase secundária EuAlO_3 ser formada em condições de concentração igual e superior a 1 % de európio. O que contradiz os resultados de difração de raios X (Figura 4) e refinamento *Rietveld* (Figura 5), porém, é válido ressaltar que a estrutura EuAlO_3 é formada em pequenas proporções de concentrações 1 e 3 % de európio, tornando imperceptível sua verificação nos difratogramas até 4 %, devido à resolução da medida. Em contrapartida, estas pequenas mudanças microestruturais afetam diretamente as propriedades ópticas dos fósforos produzidos, sendo tais argumentos a base para explicar mudanças do comportamento luminescente observados nos espectros fotoluminescentes (PL) e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL).

4.1.2 Espectroscopia de Absorção de raios X: Borda L_{III} do íon Európio

A Figura 11 apresenta os espectros de absorção de raios X, obtidos para a borda L_{III} do európio ($Eu-L_{III}$) nas amostras $LiAl_{5-x}O_8:Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$). Os espectros de XAS foram normalizados e divididos em três regiões para análise, sendo elas: pré-borda, borda de absorção e a região de transições para o *continuum*. A última região é subdividida em duas: XANES e a EXAFS.

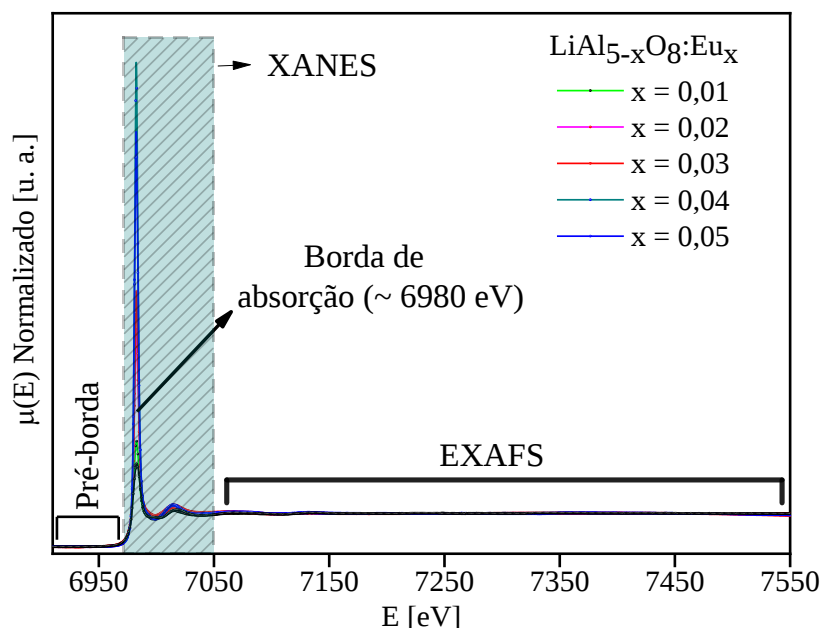


Figura 11: Espectros de XAS normalizados, obtidos para a borda L_{III} do európio ($Eu-L_{III}$) para as amostras $LiAl_{5-x}O_8:Eu_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).

De acordo com os resultados contidos na Figura 11, a região de pré-borda (6890-6960 eV), apresenta-se com uma conduta contínua e comportamento similar independente da concentração do dopante. De fato, isso já era o esperado, por se tratar da região energética de excitação (E_{exi}) correspondente às transições eletrônicas com absorção de energia ($\mu(E)$) menor do que a energia de ligação do elétron (E_{Lig}) definida pela borda $Eu-L_{III}$, o que explicaria as pequenas oscilações no intervalo de 6890-6960 eV. Tais transições apresentam baixa probabilidade de ocorrer, conforme é estabelecido pela regra de seleção “dipolo elétrico” [10,17,25,93,94].

4.1.2.1 Borda de absorção e região de XANES

Por conseguinte, temos a borda de absorção (~6980 eV) determinada pelo aumento abrupto na intensidade da $\mu(E)$, indicando que para valores de energia em torno de 6980 eV,

seja o suficiente para ejetar os elétrons no subnível $2p_{3/2}$ da borda L_{III} do íon európio ($E_{exi} \approx E_{Lig}$) para um estado energético bem acima da energia de *Fermi* (região do *continuum*), promovendo a formação de buracos [95]. Atualmente os valores que descrevem a borda de absorção já são bem estabelecidos, como é o caso da borda L_{III} do íon európio a qual possui valor tabulado igual a 6977 eV [96]. Porém, estes valores podem sofrer pequenas variações conforme a sua vizinhança, principalmente quando o íon analisado (átomo absorvedor) está presente no sólido cristalino na forma de dopante. O que explicaria as pequenas diferenças entre os valores obtidos para a borda de absorção das amostras dopadas produzidas no presente estudo em relação ao definido na literatura (6977 eV) [96], contudo, tais diferenças apontam um erro relativo extremamente pequeno, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Valores da borda de absorção com seus respectivos erros relativos, obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu- L_{III}) para as amostras $LiAl_{5-x}O_8: Eu_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) e amostra referência $Eu(OH)CO_3$.

Composição	Borda de absorção [eV]	Erro relativo [%]
$Eu(OH)CO_3$	6979,99	$4,28 \times 10^{-4}$
$LiAl_{4,95}O_8: Eu_{0,01}$	6980,39	$4,85 \times 10^{-4}$
$LiAl_{4,96}O_8: Eu_{0,02}$	6981,29	$6,14 \times 10^{-4}$
$LiAl_{4,97}O_8: Eu_{0,03}$	6981,60	$6,59 \times 10^{-4}$
$LiAl_{4,98}O_8: Eu_{0,04}$	6981,60	$6,59 \times 10^{-4}$
$LiAl_{4,99}O_8: Eu_{0,05}$	6981,29	$6,14 \times 10^{-4}$

Após a borda de absorção temos a região de XANES compreendida em torno de 6981-7030 eV. Essa faixa é caracterizada pelos múltiplos espalhamentos e transições radiativas em que o elétron é ejetado (fotoelétron) para um estado energético próximo (apenas algumas dezenas de eV) da energia de *Fermi* [95].

De acordo com a Figura 11 as amostras $LiAl_{5-x}O_8: Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$) e $Eu(OH)CO_3$, exibem um pico centrado em torno de 6982 eV, atribuída à transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ [97–99], indicando que o íon de európio quando incorporado na estrutura $LiAl_5O_8$, após a síntese, permanece no estado de oxidação trivalente (Eu^{3+}).

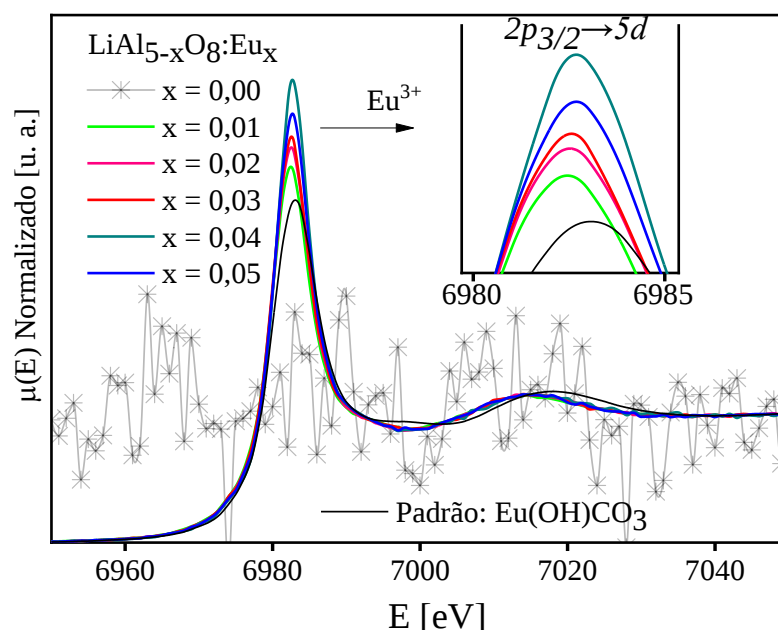


Figura 12: Espectros de XANES, obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu- L_{III}) para as amostras $LiAl_{5-x}O_8:Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$) e amostra referência $Eu(OH)CO_3$.

Entretanto, ao realizarmos derivadas de primeira e segunda ordem nas curvas de absorção descritas pela região XANES, presentes nos gráficos (Figura 13), é constatado a presença de um segundo pico de absorção centrado em 6972 eV. Sua baixa intensidade, faz com que este permaneça sobreposto à absorção em 6982 eV, justificando a sua não verificação no primeiro momento, quando analisamos qualitativamente o espectro de XANES.

Segundo os trabalhos propostos por *Silva et al.* [23] e *Teixeira et al.* [23,25] a absorção 6972 eV pode ser atribuída a presença do európio no seu estado divalente (Eu^{2+}) [10,23,25]. Os autores justificam a redução do estado de oxidação do európio ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$) pela existência de vacâncias de lítio (V'_{Li}) relacionados a deficiência de lítio na estrutura $LiAl_5O_8$, fato este já argumentado no subtópico anterior em que apontamos a redução estequiométrica de lítio com base no fator de ocupação (Figura 7).

Sendo assim, tomando como fundamento os artigos citados somados aos resultados dos fatores de ocupação do sítio Li1, propomos que a volatilidade do Li_2O durante o processo de síntese induz a formação de defeitos do tipo V'_{Li} favorecendo a estabilização do Eu^{2+} . Isso porque nessa condição a incorporação do európio no estado divalente acarretaria em uma menor energia de incorporação, quando comparado ao Eu^{3+} [23,25]. Além disso, é verificado na Figura 13 o aumento gradativo da banda de absorção referente ao Eu^{2+} , indicando que além da

deficiência de lítio como destaca os trabalhos *Teixeira et al.* [25] e *Silva et al.* [10], o aumento da concentração do európio no hospedeiro proporciona um maior quantitativo do Eu^{2+} no LiAl_5O_8 .

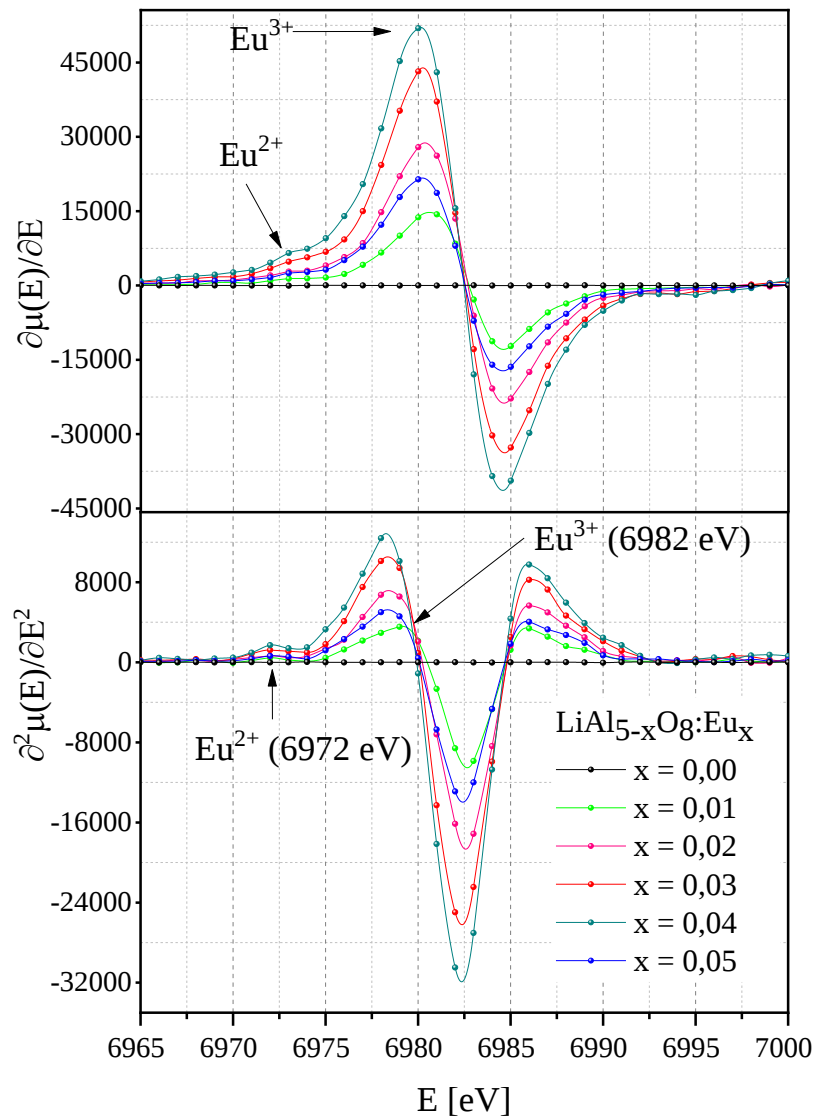


Figura 13: Derivadas da região de XANES, obtidas a partir dos sinais presentes na Figura 12.

Outra característica observada no espectro de XANES (Figura 11) são as mudanças na intensidade (área do pico de absorção) e deslocamento do pico de absorção (baricentro) referente à transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ do Eu^{3+} , conforme o aumento da concentração do dopante európio no material hospedeiro.

A Tabela 11 expressa esse comportamento de forma quantitativa. Nota-se, também através das Figura 12 e Figura 13 que a amostra pura não apresenta nenhuma resposta na $\mu(E)$

para o intervalo de energia utilizado, logo podemos assegurar que as informações extraídas do espectro de XAS estão atreladas apenas ao íon európio no LiAl_5O_8 .

Tabela 11: Área integrada e baricentro da transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ característica do Eu^{3+} , obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu-L_{III}) para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).

$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$	Área do pico [u.a.*eV]	Baricentro [eV]
x=0,01	6982,46	25,86
x=0,02	6982,56	26,44
x=0,03	6982,62	26,78
x=0,04	6982,74	28,12
x=0,05	6982,69	27,51

Para uma melhor visualização e interpretação das mudanças observadas na forma do pico de absorção do espectro de XANES (Figura 11), foi construído um gráfico (Figura 14) contendo as informações presentes na Tabela 10 e Tabela 11.

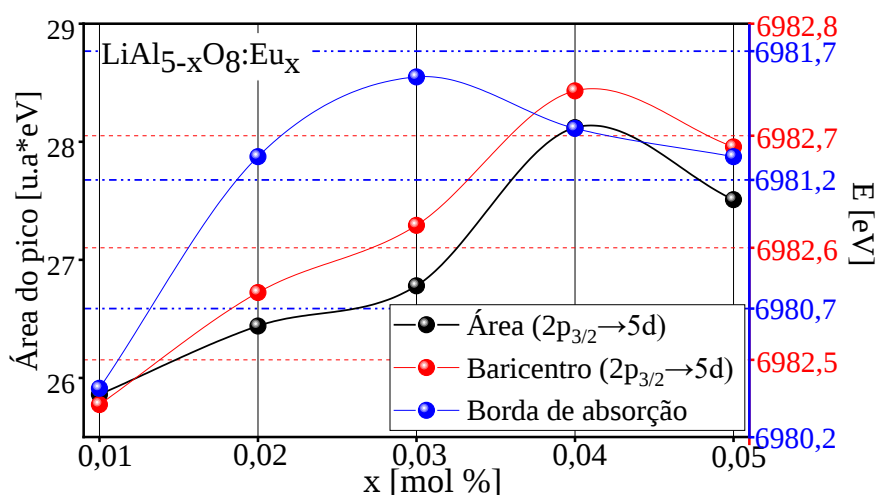


Figura 14: Gráfico dos valores da borda de absorção (Tabela 10), do pico de absorção e quantificação da área de absorção da transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ característica do Eu^{3+} (Tabela 11).

Dessa forma, o gráfico obtido descreve um comportamento similar tanto para os valores da borda de absorção, quanto no deslocamento do pico e área de absorção, indicando um aumento gradativo conforme à concentração de európio, apresentando valor máximo para a condição de concentração de 4 % de európio.

Como já relatado a variação da concentração do dopante európio na estrutura LiAl_5O_8 proporciona mudanças estruturais, conforme foi descrito nos difratogramas (Figura 4) e nas análises de refinamento (Figura 5, Tabela 7 e Tabela 8). Tais mudanças afetam diretamente a vizinhança do íon absorvedor, proporcionando uma variação no ambiente químico. Partindo dessa premissa e sabendo que o orbital $5d$ é bastante sensível à mudança do ambiente químico [100,101], acreditamos que o deslocamento constatado para a borda de absorção, bem como, as variações na região de XANES são explicadas com base nesses argumentos.

Outra justificativa, seria a influência da estabilização do Eu^{2+} na estrutura cristalina. Segundo o trabalho de *Antonio et al.* [102], a transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ é atribuída tanto para o Eu^{3+} quanto para Eu^{2+} , porém, não são iguais. Logo, apresentam níveis energéticos relativamente próximos proporcionando uma mistura de estados eletrônicos $5d$ descritos pelos Eu^{3+} e Eu^{2+} o que levaria às mudanças nos espectros de absorção.

Além disso, justificamos a não linearidade observada na Figura 14, para a concentração 5 %, como sendo consequência da estabilização da fase secundária EuAlO_3 . Ou seja, possivelmente o íon európio apresenta-se no sólido de três formas possíveis: a primeira como dopante no estado $3+$, a segunda como dopante no estado $2+$ e a terceira como sendo elemento principal da estrutura EuAlO_3 . Essas mudanças, em especial, à última, favorecem a redução dos processos radiativos envolvendo a transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$, possivelmente atribuída pelo fenômeno de auto absorção de energia pela amostra. Note que a amostra dopada com 4 % de európio também apresenta fase secundária (Figura 5), porém com percentual considerado baixo (0,16 %) para que ocorra os processos citados.

4.1.2.1 Região de EXAFS

Por fim, a região de EXAFS, a qual compreende as absorções de energias na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção, apresenta oscilações mais suaves, caracterizando a interação de apenas dois íons (espalhamento simples), o absorvedor (európio) e outro retroespalhador (íon vizinho).

Conceitualmente, a região de EXAFS descreve a interação do fotoelétron emitido pelo íon absorvedor com a sua vizinhança, produzindo padrões de interferências construtiva e destrutiva (oscilações) entre a onda espalhada pelo íon central (absorvedor) e a onda retroespalhada pelo íon vizinho. Com base nessas oscilações é possível extrair informações estruturais locais em torno do íon analisado (európio), por exemplo, a mudança na simetria

(distorção e desordem estrutural), distância entre os primeiros vizinhos (distância radial) e quantidade de íons vizinhos (número de coordenação).

Para uma análise mais detalhada da estrutura local, realizamos uma mudança na dependência do coeficiente de absorção em função da energia $\mu(E)$ (Figura 11), para uma dependência no espaço do vetor de onda ($\vec{k}$). Como resultado, temos a absorção em função do $\vec{k}$ ($k^3\chi(\vec{k})$) descrevendo os padrões oscilatórios do fotoelétron na região do *continuum*, próximo ao íon absorvedor (Figura 16 (a)). Isso torna possível, ao aplicarmos uma transformada de *Fourier* dos espectros de $k^3\chi(\vec{k})$ (Figura 16 (b)) a obtenção do sinal de EXAFS em função da distribuição radial (R). Em seguida, realizamos os ajustes dos espectros de EXAFS. Assim como no método *Rietveld*, adotamos para os ajustes dos espectros de EXAFS o padrão estabelecido por *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73], impondo que o íon európio seja incorporado tanto no sítio Al1 (Figura 16) quanto no sítio Al3 (Figura 18) da estrutura LiAl_5O_8 .

Na configuração Al1 o sítio é coordenado (primeira esfera de coordenação) por quatro íons (sítio tetraédrica) de oxigênio (Al1-O) a uma distância de 1,782 Å para a primeira camada de coordenação (Al1-O1, constituída por três coordenações) e 1,827 Å a segunda camada (Al1-O2, composta por uma coordenação). Além disso, o sítio Al1 apresenta uma segunda esfera de coordenação formada apenas de íons de oxigênio (Al1-O3, composta por seis coordenações), situada a 3,157 Å do Al1. Já a configuração Al3, contém a primeira esfera de coordenação formada por seis íons (geometria octaédrica) de oxigênio (Al-O), com distância de 1,849 Å para a primeira camada de coordenação (Al3-O1.1), 1,908 Å referente a segunda (Al3-O1.2) e 1,944 Å a terceira camada (Al3-O2), todas constituídas por duas coordenações.

Diferentemente do sítio Al1, o Al3 exibe sua segunda esfera de coordenação composta por lítio (Li1, constituída por seis coordenações), ou seja, um íon relativamente mais estável termodinamicamente quando comparado ao oxigênio, o que explicaria a baixa energia de coesão do Al1 em relação ao Al3 prevista nos trabalhos *Silva et al.* [12] e *Teixeira et al.* [25]. Em outras palavras, a presença de uma segunda esfera de coordenação de oxigênio no Al1 prever uma facilidade maior para reorganização do íon dopante quando incorporado, dentre os sítios que constituem o LiAl_5O_8 .

No entanto, não descartamos a probabilidade de incorporação do íon dopante no sítio Al3. Sendo assim, realizamos os ajustes do espectro de EXAFS tanto para o sítio Al1 quanto para o sítio Al3. [25]. Visando um melhor entendimento dos argumentos citados, esboçamos as

configurações dos sítios Al1 e Al3 com suas respectivas primeira e segunda esferas de coordenação, as quais estão presentes na Figura 15.

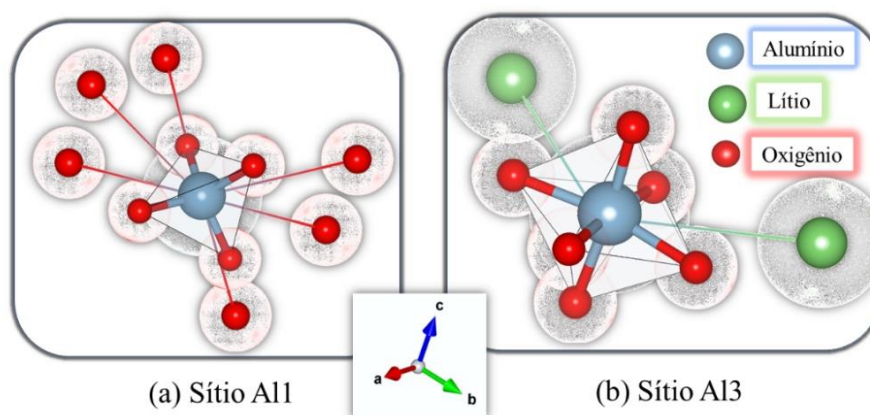


Figura 15: Representações da primeira e segunda esfera de coordenação dos sítios Al1 e Al3, tomando como referência o estudo proposto por *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73].

Primeiramente, analisamos as simulações na configurações tetraédrica de alumínio (Al1) realizadas para os sinais de EXAFS das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$). Os ajustes do espectro de EXAFS foram delimitadas em um intervalo de $1,0 - 3,7 \text{ \AA}$ para o espaço R, e $2,0 - 6 \text{ \AA}^{-1}$ no espaço k , compreendendo o primeiro e segundo máximo os quais descrevem o comportamento ondulatório do fotoelétron ejetado do íon absorvedor (europio) com a primeira (Eu-O1 e O2) e segunda (Eu-O3) esfera de coordenação, respectivamente.

Como resultado, foram obtidos os gráficos presentes na Figura 16, os quais apresentam os ajustes realizados entre o sinal de EXAFS (tanto no espaço R quanto no espaço k) previsto pela referência (*Famery et al.* (ICSD: 10480) [73]) com os espectros experimentais. Indicando de forma qualitativa através da ótima sobreposição dos sinais EXAFS referência e experimental (no intervalo $R=1,0 - 3,7 \text{ \AA}$), e de forma quantitativa através da concordância numérica do fator de qualidade de ajuste (R_{fac}), todos com valores abaixo de 2×10^{-2} [103]. Sendo assim, com base nesses parâmetros afirmamos que as informações extraídas dos espectros de EXAFS apresentam considerável grau de confiabilidade e qualidade.

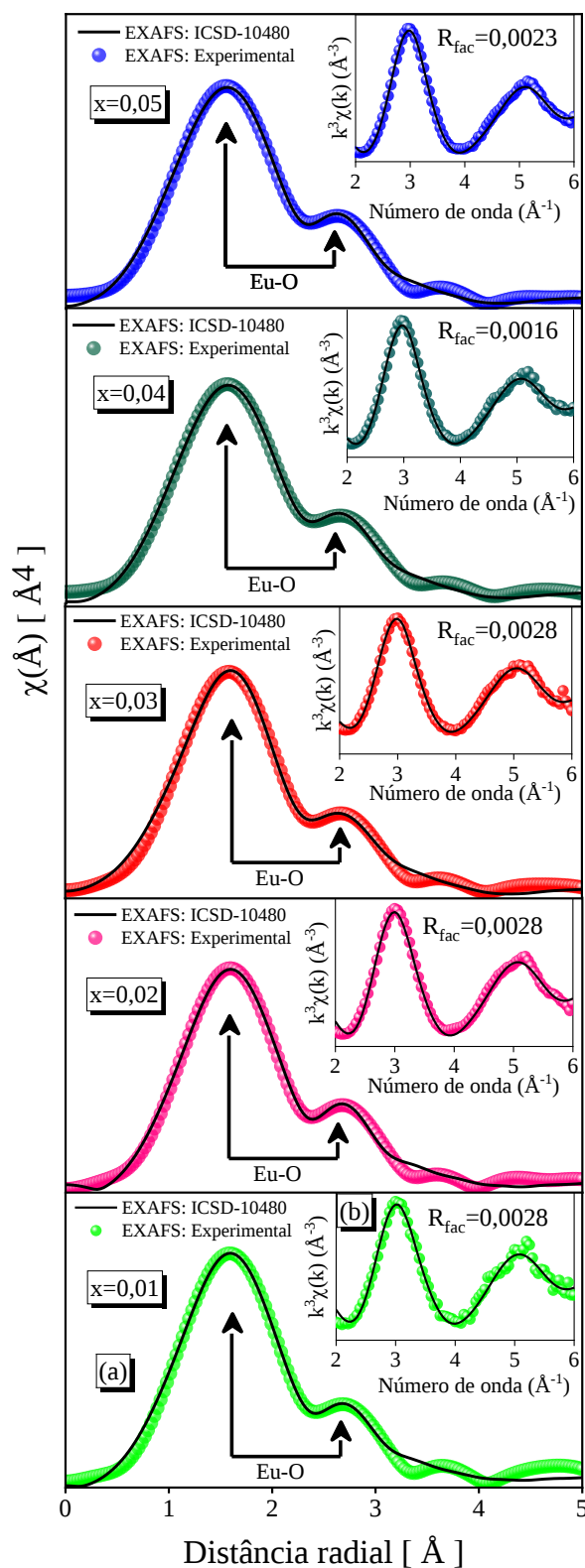


Figura 16: (a) Transformada de *Fourier* e (b) região no espaço do vetor de onda derivados da região de EXAFS do Eu-L_{III} nas amostras LiAl_{5-x}O₈: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) no sítio Al1.

A Tabela 12, dispõe das informações extraídas dos ajustes do sinal EXAFS para o sítio

Al1 (Figura 16). Os resultados obtidos mostram que quando o íon európio é incorporado na geometria tetraédrica de Al1 (sítio referência), este modifica de forma considerável a estrutura local formando uma nova vizinhança com maior número de coordenação ($N = 6$ ou 7). Isso de fato já era esperado, uma vez que, o íon dopante em seu estado mais estável (Eu^{3+}) tem coordenação mínima igual a VI [63].

Assim, para que o Eu^{3+} se torne estável no ambiente Al1 precise de uma reorganização da simetria local. Justificando a sua estabilização em clusters octaédricos (VI) para as amostras dopadas com concentração 1 até 3 % e coordenação bipirâmide pentagonal (VII) nas condições de concentração de 4 e 5 %. Ambas as configurações se apresentam de forma distorcida e são coordenadas por oxigênios. Também destacamos a segunda esfera de coordenação, como um dos principais fatores para aumento do N . Essa característica proporcionam uma baixa energia de coesão no sítio Al1 [12,25], facilitando a desagregação do sítio tetraédrica e fornece coordenações de oxigênio adicionais (Eu-O3), necessárias para a formação dos cluster VI e VII do európio.

Além disso, tomando como parâmetros o limite de solubilidade do LiAl_5O_8 em relação ao európio verificado nos difratogramas (Figura 4) e o trabalho de *Geller et al.* (ICSD: 109353) [80], justificamos que a mudança de geometria octaédrica para a coordenação bipirâmide pentagonal verificada nas amostras de concentrações 4 e 5 % de európio, esteja relacionada ao surgimento da fase secundária EuAlO_3 . Isso porque segundo *Geller et al.* (ICSD: 109353) [80] a simetria do íon Eu^{3+} na estrutura EuAlO_3 apresenta-se com número de coordenação VII a mesma verificada nas concentrações 4 e 5 %. Além do mais, de acordo com *Geller et al.* [80] a geometria bipirâmide pentagonal do Eu^{3+} na fase EuAlO_3 apresenta distâncias iguais a $\text{Eu-O1} = 2,304 \text{ \AA}$ (duas coordenações) e $\text{Eu-O2} = 2,672 \text{ \AA}$ (cinco coordenações), os quais quando comparados com os valores obtidos a partir dos ajustes EXAFS (Tabela 12), particularmente, os atribuídos às coordenações Eu-O2 e Eu-O3 apresentam uma grande similaridade. O que solidifica ainda mais as suposições apresentadas no início do parágrafo.

Da mesma forma, também alegamos que as variações obtidas para os valores R referentes às amostras com concentrações de 1 até 3 %, tem como relação direta as semelhanças entre o ambiente químico do íon referência (Al1) e o íon dopante (Eu^{3+}), principalmente devido às diferenças entre os valores atribuídos às distâncias médias entre o íon central e seus primeiros vizinhos, em que o európio apresenta dimensões relativamente maiores

em relação ao íon Al^{3+} (Al1), assim como maior raio iônico [63,73,91].

Tabela 12: Distância radial (R), número de coordenação (N) e fator de desordem (σ^2), obtidos pelo ajuste da região EXAFS das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$), considerando que o íon európio seja incorporado no sítio Al1.

Esfera	Parâmetros	Referência*	$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x				
			X=0,01	X=0,02	X=0,03	X=0,04	X=0,05
Eu-O1	R [Å]	1,782	1,442	1,454	1,432	1,424	1,410
σ^2 (10^{-2}) [Å ²]		---	7,3	7,1	7,2	6,1	6,0
N		3	1				
Eu-O2	R [Å]	1,827	2,036	2,040	2,060	2,171	2,165
N		1	3			4	
σ^2 (10^{-2}) [Å ²]		---	4,3	4,4	3,8	5,1	4,9
Eu-O3	R [Å]	3,157	2,817	2,830	2,808	2,789	2,785
σ^2 (10^{-2}) [Å ²]		---	7,3	7,1	7,2	6,1	6,0
N		6	2				
R-Fator (10^{-3})		---	2,8	2,8	2,8	1,7	2,1

* Valores equivalentes às coordenações Al1-O1, Al1-O2 e Al1-O3, conforme estabelecido por *Famery et al.* (ICSD: 10480).

Também através dos ajustes do sinal EXAFS foi possível estimar a desordem vibracional do íon central, sendo expressa quantitativamente pelo fator de *Debye Waller* (σ^2). De acordo com a Tabela 12, os valores dos fatores de σ^2 seguem um comportamento hermético conforme o aumento da concentração de európio, o que dificulta a sua interpretação. Deste modo, visando um melhor entendimento realizamos o cálculo da média dos fatores de *Debye Waller* (σ_m^2) para cada ajuste, por intermédio da equação (8):

$$\sigma_m^2 = (\sigma_{\text{Eu-O1}}^2 + \sigma_{\text{Eu-O2}}^2 + \sigma_{\text{Eu-O3}}^2) / n \quad (8)$$

sendo $\sigma_{\text{Eu-O1}}^2$, $\sigma_{\text{Eu-O2}}^2$ e $\sigma_{\text{Eu-O3}}^2$ os fatores de *Debye Waller* da primeira, segunda e terceira camada

de coordenação, já o n indica a quantidade de camadas ajustadas ($n=3$). Como resultado, foi construído o gráfico na Figura 17.

De acordo com a Figura 17, observa-se um comportamento decrescente e linear para os σ_m^2 à medida que se realiza o aumento da concentração de európio. A redução dos valores σ_m^2 descrevem uma conduta inesperada, no qual esperava-se uma maior distorção e desordem estrutural conforme o crescimento populacional do íon dopante, isso levando em consideração as diferenças espaciais e químicas entre os íons Al1 e Eu^{3+} . Contudo, foi elaborada uma contra proposta visando explicar tal ocorrência para isso tomamos como referência os argumentos contidos no subtópico 4.1.1 Difractometria de raios X, especificamente, nas páginas 40 e 41, onde estabelecemos a coexistência tanto da estrutura principal LiAl_5O_8 quanto da presença de fragmentos do EuAlO_3 , já para a amostra dopada com 1 % de európio. Além disso, acreditamos que a formação da fase EuAlO_3 aumenta sistematicamente conforme o aumento da concentração.

Logo, partindo dessas suposições justificamos a conduta dos σ_m^2 , como sendo atribuída a possibilidade de apenas duas configurações estáveis para o európio, uma na estrutura LiAl_5O_8 quando incorporado no sítio Al1 (octaédrica) e a outra atribuída o limite de solubilidade ao configurar a existência da fase EuAlO_3 (bipirâmide pentagonal) de modo que ocorra uma competição entre as duas possibilidades. Portanto, conforme há o aumento da concentração do dopante a estrutura EuAlO_3 torna-se mais abundante, fazendo com que o cluster bipirâmide pentagonal (Eu^{3+}) seja estatisticamente mais numeroso em relação ao sítio octaédrico. Em consequência disso, ocorre a redução da desordem estrutural propiciando a estabilização do európio em uma única configuração. Tais argumentos fazem todo sentido quando relacionados com as mudanças constatadas nas grandezas N e R (Tabela 12), visto que o N e R tendem a assemelhar-se com as da geometria bipirâmide pentagonal ao passo que se aumenta a concentração de európio. É importante ressaltar, que para este caso, em particular, não levamos em consideração o sítio Al3.

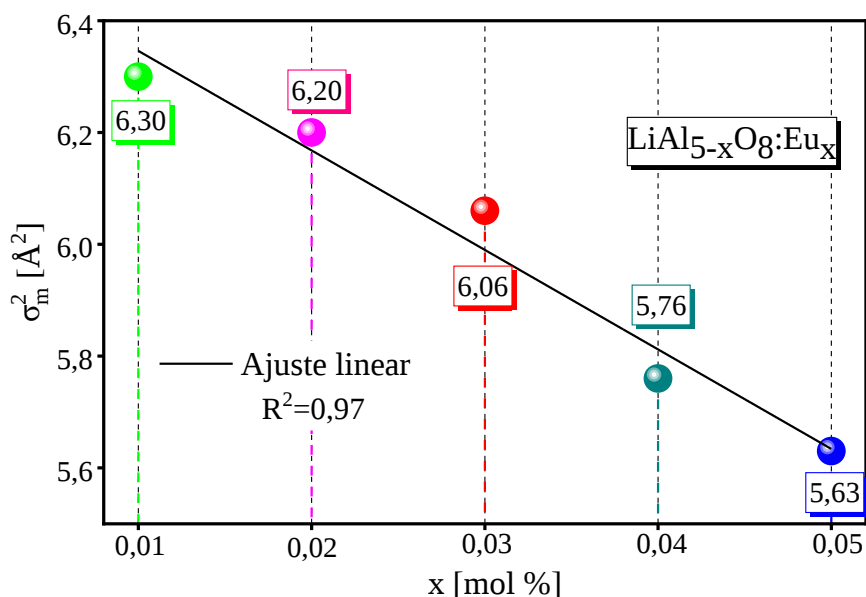


Figura 17: Valor médio dos fatores de Debye Waller (σ_m^2) para cada ajuste, obtidos pela equação (8) a partir dos valores de σ^2 presentes na Tabela 12, considerando a incorporação do európio na geometria tetraédrica de alumínio (Al1).

Como proposto, além do sítio Al1 assumimos também como possibilidade a incorporação do európio na configuração octaédrica de alumínio (Al3). Desta forma, realizamos as simulações na geometria Al3 para os sinais de EXAFS das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$). Para este caso, delimitamos o intervalo do espaço R de 1,0 – 2,5 Å e 2,0 – 6 Å⁻¹ para o espaço k, compreendendo apenas o primeiro máximo. O qual descreve o comportamento ondulatório do fotoelétrón ejetado do íon absorvedor (európio) com as camadas Eu-O1.1, Eu-O1.2 e Eu-O2 presentes na primeira esfera de coordenação, tendo como resultado os ajustes presentes na Figura 18. Utilizando os mesmos argumentos para os fatores de qualidade de ajuste, descritos na análise da configuração tetraédrica de alumínio (Al1) (página 55), afirmamos que as informações extraídas dos sinais de EXAFS realizados para a coordenação Al3 também indicam um considerável grau de confiabilidade e qualidade. O mesmo é válido para as informações indicadas na Tabela 13 que descrevem de forma quantitativa as mudanças na simetria local do átomo absorvedor ocasionadas pelo processo do aumento da concentração do dopante európio.

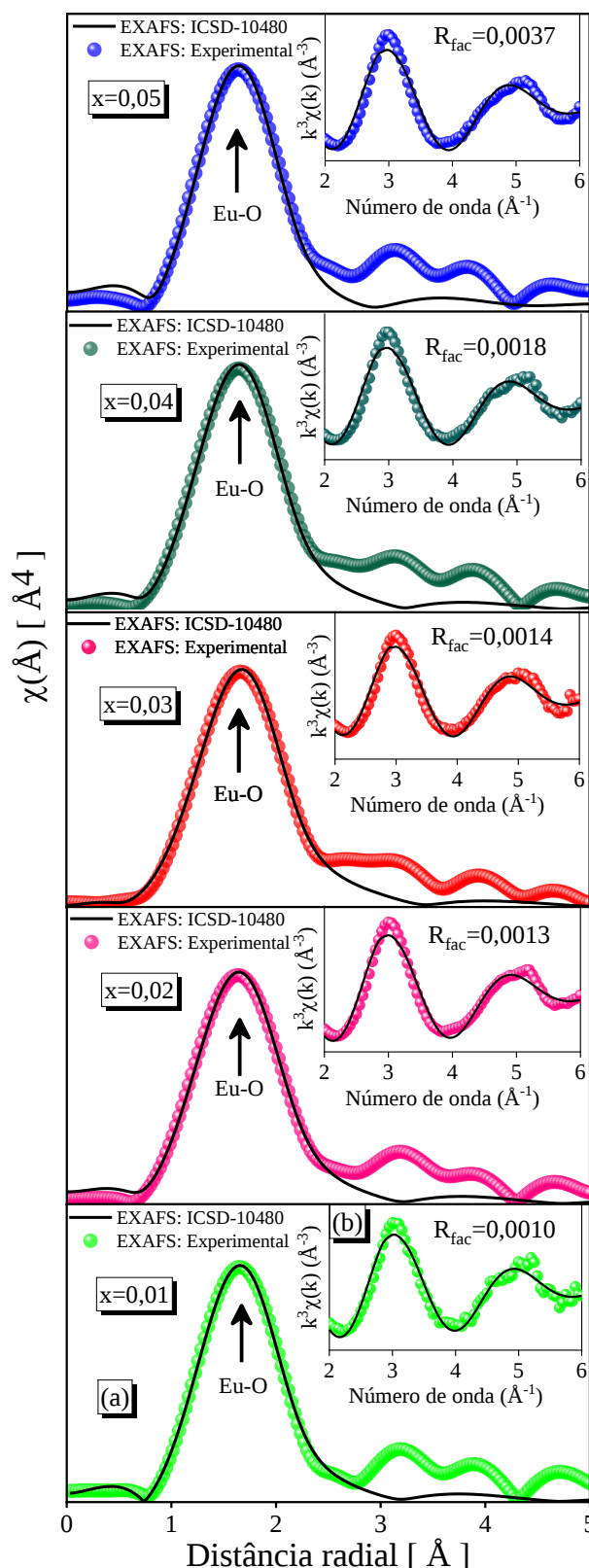


Figura 18: (a) Transformada de Fourier e (b) região no espaço do vetor de onda derivados da região de EXAFS do Eu-L_{III} nas amostras LiAl_{5-x}O₈: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) no sítio Al3.

A Tabela 13, apresenta as informações extraídas dos ajustes do sinal EXAFS para o sítio

Al₃ (Figura 18).

Tabela 13: Distância radial (R), número de coordenação (N) e fator de desordem (σ^2), obtidos pelo ajuste da região EXAFS na borda L_{III} do íon európio.

Esfera	Parâmetros	*Referência	LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x				
			X=0,01	X=0,02	X=0,03	X=0,04	X=0,05
Eu-O1.1	R [Å]	1,849	2,221	2,231	2,245	2,235	2,229
N		2	2				
Eu-O1.2	R [Å]	1,908	2,280	2,289	2,304	2,294	2,287
N		2	2				
* σ^2 (10 ⁻²) [Å ²]		---	4,62	4,30	4,04	4,43	4,60
Eu-O2	R [Å]	1,944	1,761	1,776	1,778	1,772	1,764
σ^2 (10 ⁻²) [Å ²]		---	7,40	7,20	6,94	7,02	6,99
N		2	2				
R-Fator (10 ⁻³)		---	1,0	1,3	1,4	1,8	3,7

* Valores equivalentes às coordenações Al1-O1.1, Al1-O1.2 e Al1-O2, conforme estabelecido por *Famery et al.*, 1979 (ICSD: 10480).

* Valores equivalentes tanto para a coordenação Eu-O1 quanto Eu-O2.

Portanto, o comportamento observado nas coordenações Eu-O1.1 e Eu-O1.2 já era previsto, sabendo que o európio em seu estado mais estável (Eu³⁺) apresenta distâncias médias entre seus primeiros vizinhos bem superiores em comparação a configuração Al₃ [73,91]. Além disso, os valores obtidos experimentalmente conforme a Tabela 13, apresentam-se com extrema concordância ao definido por *Kohlmann et al.* (ICSD: 431512) [91] (Eu-O = 2,354 Å). Por outro lado, justificamos a contração verificada para a ligação Eu-O3, como sendo atribuída às diferenças entre os volumes (cluster) do sítio de alumínio e európio.

Segundo *Famery et al.* [73] o sítio octaédrico Al³⁺ presente na estrutura LiAl₅O₈ apresenta volume igual a 9,352 Å³ já *Kohlmann et al* [91] estabelece que o sítio de Eu³⁺ tenha volume equivalente a 16,152 Å³. E, portanto, tais diferenças implicariam que ao ser incorporado no sítio Al³⁺ o íon Eu³⁺ para se estabilizar sofreria uma redução do seu volume, o que explicaria

a contração verificada para a coordenação Eu-O2. Este argumento, também justificaria o motivo das distâncias interatômicas (R) obtidas para as ligações Eu-O1.1 e Eu-O1.2, serem menores em relação ao valor definido por *Kohlmann et al* [91].

Em virtude dos fatos mencionados, fica evidente a grande reorganização sofrida pelos íons que circundam o íon dopante, apontando uma nova configuração de equilíbrio para o Eu^{3+} quando comparado com a configuração referência (Al3), diminuindo a sua simetria. O que de fato é verificado pela distorção e desordem estrutural de camada de coordenação (σ^2) presente na Tabela 13. Além disso, o cálculo da média dos fatores de σ_m^2 também foram obtidos ao empregar os valores de σ^2 (Tabela 13) na equação (8), tendo como resultado a construção do gráfico presente na Figura 19.

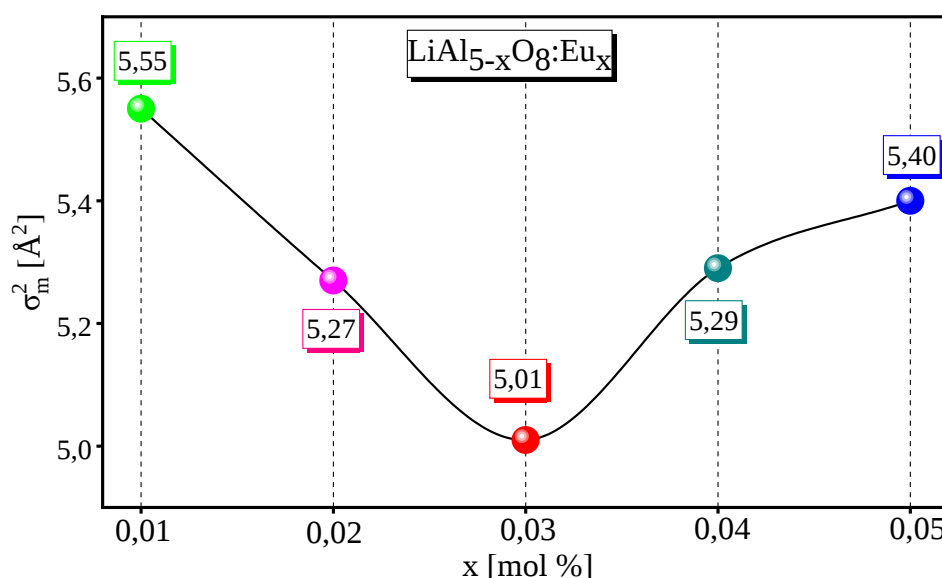


Figura 19: Valor médio dos fatores de *Debye Waller* (σ_m^2) para cada ajuste, obtidos pela equação (8) a partir dos valores de σ^2 presentes na Tabela 13, considerando a incorporação do európio na configuração octaédrica de alumínio (Al3).

De acordo com a Figura 19 os fatores σ_m^2 obtidos para o intervalo de concentração de 1 até 5 %, propõem duas regiões de interpretação. A primeira verificada no intervalo de 1 até 3 % descrevendo uma redução dos valores σ_m^2 , o que sugestionaria a estabilização do íon Eu^{3+} em uma mesma configuração ou em ambientes simétricos com considerável similaridade entre si, ou seja, acreditamos que uma grande parcela dos íons dopantes estariam incorporados no sítio referência (Al3), sendo amostra de concentração 3 % com maior índice de estabilização do európio nesse sítio.

Já a segunda região descrita no intervalo de concentração de 4 e 5 % indicam o aumento da desordem estrutural para o íon európio, o que de fato já era esperado, também sendo justificado pelo limite de solubilidade da LiAl_5O_8 da estrutura ao configurar a existência da fase EuAlO_3 . Como já relatamos, a coexistência da fase secundária EuAlO_3 no sólido LiAl_5O_8 promove o aumento da desordem estrutural devido a simultaneidade de duas configurações possíveis para o európio uma na estrutura LiAl_5O_8 quando incorporado no sítio Al3 (octaédrica) e a outra na fase EuAlO_3 (bipirâmide pentagonal).

De modo comparativo, tendo em vista os aspectos observados pelos ajustes dos sinais EXAFS realizados tanto para o cluster tetraédrica (Al1) quanto para a configuração octaédrica (Al3), é proposto alguns fatores que podem estar relacionados ao limite de solubilidade do LiAl_5O_8 em relação ao európio. Dessa forma, pressupomos que o limite de solubilidade ocorra, devido à quebra da periodicidade advinda do sítio Al1, considerando a baixa energia de coesão prevista por este sítio como o fator principal do surgimento da fase EuAlO_3 , além disso, a configuração Al1 (Tabela 12) foi a que apresentou as maiores variações das grandezas de N , R e maior grau de desordem estrutural. Outro fator que reforça este argumento é a mudança de configuração octaédrica (1 a 3 %) para bipirâmide pentagonal (4 a 5 %) e similaridade dos valores que definem as distâncias entre primeiros vizinhos do európio com a fase EuAlO_3 (bipirâmide pentagonal). Logo, acreditamos que o surgimento da fase secundária se manifeste pela vulnerabilidade da configuração Al1 somadas ao excesso de európio no aluminato de lítio.

Além disso, é importante relatar que diversas outras condições de ajustes para as regiões de EXAFS foram feitas, por exemplo, ajustes envolvendo condições maiores para o espaço R , outras possibilidades de número de coordenação (N), em especial na geometria tetraédrica de Al1. Além disso, impondo também que o európio estaria ocupando os sítios Li1 (4d). Porém, nenhuma tentativa apresentou melhores fatores de qualidade para os ajustes, quanto as apresentadas.

Por fim, levando-se em conta o que foi verificado nos espectros de XAS através das informações extraídas em cada uma de suas regiões, tornando possível, conhecer os estados de oxidação do európio existente no LiAl_5O_8 pós-síntese, bem como, sondar localmente em nível atômico a natureza química das ligações do Eu^{3+} obtendo informações sobre a sua estabilização, enfatizando e relacionando com as variações estruturais observadas, construindo fundamentos e suposições que serão utilizadas como base para explicar mudanças do comportamento

luminescente observados nos espectros PL e XEOL.

4.2 Caracterização óptica

A otimização da intensidade luminescente em compostos inorgânicos vêm ganhando grande destaque no meio científico nas últimas décadas, especialmente, devido à alta demanda para aplicações em diferentes áreas tecnológicas, como dispositivos de iluminação de estado sólido, sensores de temperatura, fibras ópticas e amplificadores, lasers de estado sólido, detectores de radiação e assim por diante [104–106]. Segundo a literatura, as mudanças na intensidade de um fósforo inorgânico está relacionada a diversos fatores, dentre eles, a variação de estequiometria de um dos componentes que constituem a matriz hospedeira e a obtenção da concentração ideal de dopagem, são os mais citados [10,11,18,23,25,104,107].

O primeiro fator já é estabelecido na literatura, através dos trabalhos propostos por *Silva et al.* [10,14], os quais, realizam um estudo estequiométrico de lítio no LiAl_5O_8 , uma vez que o lítio é o elemento com maior volatilidade da estrutura cristalina, mantendo o valor da dopagem de európio fixo (1%). Conforme os autores, as amostras produzidas com deficiência ($\text{Li}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_8$), estequiometria balanceada ($\text{Li}_{1,0}\text{Al}_5\text{O}_8$) e excesso ($\text{Li}_{1,5}\text{Al}_5\text{O}_8$) de lítio apresentaram mudanças significativas em seus espectros de emissão PL [14] e XEOL [10] e que para ambos os casos o melhor sinal óptico observado foi para a amostra de estequiometria balanceada. Os autores ainda garantem a reprodutividade do material através dos seus difratogramas, os quais apontam a formação única do LiAl_5O_8 conferido pelo padrão cristalográfico ICSD:10480 [73].

Porém, pouco se sabe do segundo fator, ou seja, os efeitos da concentração do európio no LiAl_5O_8 , muito menos da estimativa para a condição ideal de dopagem. Diante disso, elaboramos estudos voltados para esta perspectiva, visando a obtenção de um material capaz de quando exposto à energias na região do UV-próximo, bem como, quando irradiado por altas energias (raios X duros), consiga converter uma e outra em emissões na região espectral do visível, especificamente na faixa do vermelho-alaranjado, característico do Eu^{3+} com alta intensidade luminescente [10,16,20,25].

Portanto, o presente tópico consistirá dos resultados obtidos a partir das caracterizações de fotoluminescência e luminescência óptica excitada por raios X, as quais foram realizadas em temperatura ambiente e de forma padrão para todas as amostras produzidas no presente estudo (Tabela 5). Com base nos espectros PL e XEOL será explanado os principais efeitos ópticos ocasionados pelo aumento da concentração do dopante európio no LiAl_5O_8 em termos de três

parâmetros: a intensidade luminescente; cor integral de emissão do fósforo produzido; e o tempo de vida útil de emissão.

4.2.1 Fotoluminescência: LiAl_5O_8 puro

4.2.1.1 Espectros de excitação e emissão

Antes de iniciarmos a apresentação do estudo fotoluminescente das amostras do LiAl_5O_8 dopadas com európio ($\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$)), será discutido a verificação espectroscópica da matriz hospedeira pura ($x=0,00$). Isso porque há evidências na literatura que a estrutura LiAl_5O_8 se apresenta com forte indício de contaminação, ou seja, compostos introduzidos de maneira indevida o que pode afetar as propriedades luminescentes do fósforo em estudo. Tais evidências são constatadas nos estudos de *Panda et al.* [51] e *Pitale et al.* [52], os quais afirmam através dos espectros fotoluminescentes a contaminação do LiAl_5O_8 com ferro, o mesmo foi descrito nos trabalhos de *Teixeira et al.* [13,23,25]. Além disso, *Panda et al.* [51] e *Teixeira et al.* [13] garantem que, além do ferro, o LiAl_5O_8 também é contaminado com cromo. *Teixeira et al.* [13] ainda descreve a existência dos contaminantes no hospedeiro de forma qualitativa através dos espectro de XEOL e quantitativamente por meio da caracterização de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) [13].

Dado o exposto no parágrafo anterior, a primeira justificativa visando solucionar a existência dos contaminantes ferro e cromo no LiAl_5O_8 , seria sua atribuição ao método de síntese. Contudo os autores citados adotam rotas de produção diferentes em que *Pitale et al.* [52] e *Panda et al.* [51] utilizam a síntese de reação por combustão, já *Teixeira et al.* [13,23,25] emprega nos seus três trabalhos o método de produção sol-gel modificado com o acetato de polivinila (PVA) como agente quelante. Tornando compreensível com base nessas informações, propor que independentemente da rota de síntese utilizada na produção do LiAl_5O_8 , sempre haverá a possibilidade de existir ferro e cromo na forma de contaminantes.

Sabendo disso, foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa *Grupo de Nanomateriais Funcionais* (GNF) [108] alguns trabalhos preliminares, tendo como um dos objetivos, identificar as impurezas ferro e cromo no LiAl_5O_8 quando produzido nas mesmas condições de síntese utilizadas na presente tese. Como resultado, foram elaborados os estudos de *Silva et al.* [10–12], os quais confirmam a presença dos contaminantes. Além disso, asseguram que quando presentes no sólido LiAl_5O_8 tanto o ferro quando o cromo se estabilizam no estado de oxidação trivalente (Fe^{3+} e Cr^{3+}) e apresentam comprimentos de onda com maior emissão (λ_{ems}) em torno

de 669 nm e 715 nm, respectivamente. Também, podemos concluir com base nos artigos citados que os contaminantes influenciam de forma direta os espectros de excitação e emissão do LiAl_5O_8 dopado com európio, principalmente na região das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4}$ [10–12].

Portanto, tomando como referencial todos os estudos abordados, realizamos a verificação dos espectros de excitação e emissão do LiAl_5O_8 puro ($x=0,00$) na região espectral de 200 a 800 nm, assim como verificamos os sinais fotoluminescentes do LiAl_5O_8 dopado com ferro ($\text{LiAl}_{4,99}\text{O}_8: \text{Fe}_{0,01}$) e cromo ($\text{LiAl}_{4,99}\text{O}_8: \text{Cr}_{0,01}$) produzidos de forma complementar o presente estudo³, em especial, na realização de análises comparativas envolvendo o perfil das bandas de absorção e emissão dos íons ferro e cromo quando incorporados no do LiAl_5O_8 na forma de contaminantes ou como dopantes. Como resultado, temos os espectros presentes na Figura 20, Figura 21, Figura 22 e Figura 23.

De maneira individual, ao particularizar se os espectros verificados em 669 nm, ou seja, as excitações do LiAl_5O_8 puro e dopado com ferro (Figura 20), nota-se para ambas as amostras duas bandas de excitação, a primeira compreendida em torno de 239 nm a 344 nm e com comprimento de onda de maior excitação (λ_{exc}) igual a 270 nm. Já a segunda é centrada em 391 nm (λ_{exc}) delimitada a região de 370 nm a 410 nm do espectro de excitação. Sendo o primeiro máximo de excitação atribuído a transferência de energia do hospedeiro para o centro luminescente (Fe^{3+}), em que um dos elétrons do íon O^{2-} ($2p$) é transferido para o íon Fe^{3+} ($3d^5$), originando a transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Além disso, a sua verificação aponta que o íon Fe^{3+} esteja incorporado em sítios tetraédricos de configuração distorcida T_d (Al1-8c) do LiAl_5O_8 [109].

Por outro lado, a segunda banda de excitação é definida com base no diagrama de *Tanabe-Sugano*, sendo identificada pela transição $^6\text{A}_{1g}(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_{1g}(^4\text{G})$ e caracterizada como um processo radiativo intraconfiguracional do orbital $3d$ típico do Fe^{3+} quando influenciado pelo campo cristalino, o que possibilita o desdobramento do orbital $3d$ ($d-d$) em subníveis eletrônicos [109,110]. Além disso, a transição $^6\text{A}_{1g}(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_{1g}(^4\text{G})$ é geralmente verificada quando há interações de dois íons Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$), os quais ocupam locais adjacentes e relativamente próximos um do outro, proporcionando processos interativos de íons idênticos no sólido [109,110]. Por consequência dessa característica, espera-se que quanto maior o número populacional de íons Fe^{3+} no hospedeiro, maiores são as possibilidades das interações $\text{Fe}^{3+} -$

³ Informações estruturais atribuídas às amostras dopadas com ferro e cromo estão presentes no Apêndice A: Informações complementares.

Fe^{3+} acontecerem, tornando os processos envolvendo a transição ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$ mais prováveis. O que justifica as diferenças observadas para os máximos de absorção da transição ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$, conforme exhibe a Figura 20. Onde, verifica que a amostra dopada com ferro ($\text{LiAl}_{4,99}\text{O}_8: \text{Fe}_{0,01}$) apresenta intensidade relativa superior em relação à amostra pura contaminada com ferro.

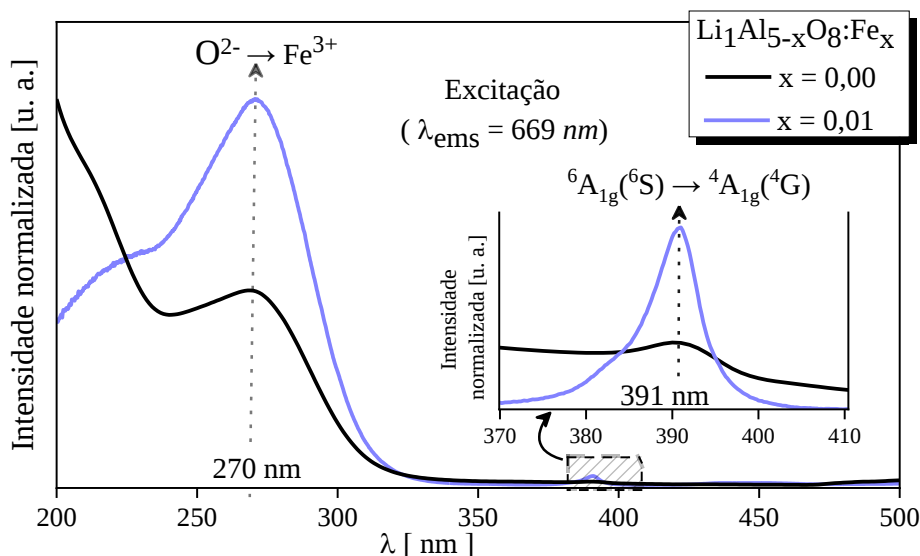


Figura 20: Espectros de excitação normalizados, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Fe}_x$ (com $x = 0,00$ e $0,01$), monitorados em 669 nm (Fe^{3+}) no intervalo 200 a 500 nm .

Ainda, conforme a Figura 20 é visto de maneira notória a grande diferença entre os perfis das excitações $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ e ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$, sendo a transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ dispondo de uma banda de excitação com largura e intensidade bem superiores em comparação a excitação verificada para a transição do tipo $d-d$. Tal observação é justificada devido à transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ser de caráter permitido tanto pela regra de *Laporte* quanto pela multiplicidade de *Spin*, enquanto a transição ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$ é de caráter proibido. Ainda mais, as transições de caráter intraconfiguracional do íon ferro trivalente são consideravelmente suprimidas pela transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ quando o íon Fe^{3+} é incorporado em estruturas cristalinas espinel cúbica, como particulariza o LiAl_5O_8 [109].

A Figura 21 apresenta os espectros de excitação sob a perspectiva de quando LiAl_5O_8 é dopado com Cr^{3+} e verificado em 715 nm . Nota-se, três máximos de excitação (λ_{exc}) centrados aproximadamente em 227 nm , 411 nm e 588 nm , os quais são atribuídos pelas transições ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ e ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$, respectivamente. Sendo todas caracterizadas por transições $d-d$ do íon Cr^{3+} , tornando-as proibidas pela regra de seleção de *Laporte*. Contudo,

diferentemente da transição ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$ as excitações atreladas ao íon Cr^{3+} são permitidas pela igualdade de multiplicidade de *Spin*, o que as caracterizam com maiores intensidades de absorção em comparação a transição *d-d* do íon Fe^{3+} [109]. Além disso, podemos estabelecer com base nas três transições observadas no espectro de excitação, que o íon Cr^{3+} ao ser incorporado na estrutura LiAl_5O_8 estaria ocupando sítios distorcidos octaédricos de simetria D_{3d} ($\text{Al}3$ ou $\text{Li}1$) [55], no qual assumimos que o sítio $\text{Al}3$ ($12d$) como o mais possível, por apresentar o mesmo número de oxidação do Cr^{3+} [111].

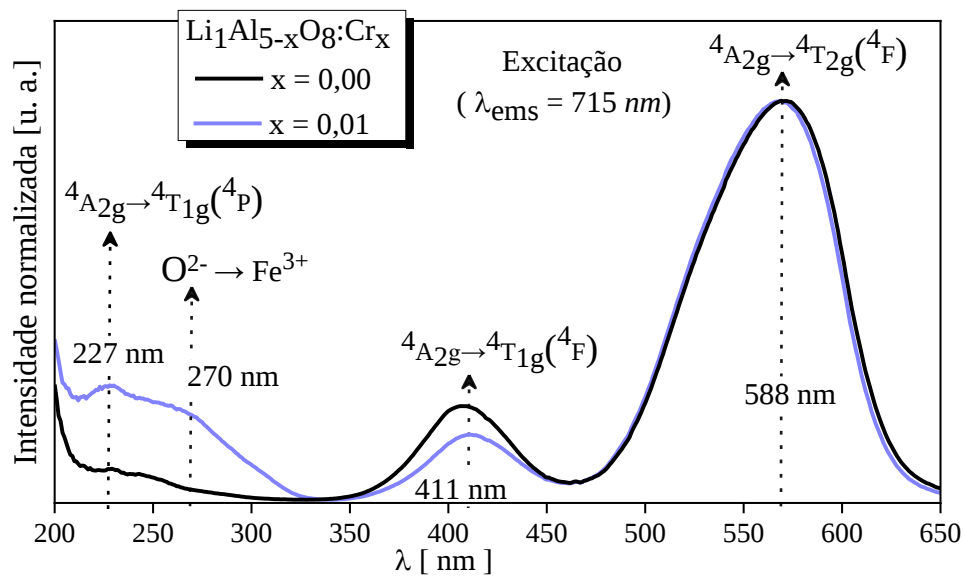


Figura 21: Espectros de excitação normalizados, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Cr}_x$ (com $x = 0,00$ e $0,01$), monitorados em 715 nm (Cr^{3+}) no intervalo 200 a 650 nm .

Ainda ressaltamos, de acordo com a Figura 21 a presença de um quarto máximo de excitação situado em torno de 270 nm , verificado apenas na amostra dopada com cromo. Argumentamos, por intermédio da comparação entre os espectros presentes na Figura 20 com os contidos Figura 21, que a presença dessa nova banda de excitação seja atribuída a sensibilização do contaminante Fe^{3+} , isso porque o máximo de absorção descrito situa na mesma região da transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Além do mais, propomos que a sensibilização do íon contaminante se deve ao aumento populacional de Cr^{3+} no LiAl_5O_8 o que proporciona maiores interações entre o íon Cr^{3+} (dopante) e o íon Fe^{3+} (contaminante). Com isso, as possibilidades de ocorrerem processos de excitação mútua devido à hibridização dos estados eletrônicos do Cr^{3+} e Fe^{3+} se tornam mais possíveis. Visando um melhor entendimento foi elaborado algumas propostas relativas aos processos de transferência de energia (Figura 25), contudo o mesmo será apresentado após a discussão dos espectros de emissão verificados para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8$:

Fe_x ou Cr_x (com x= 0,00 ou 0,01).

A Figura 22, apresenta os espectros de emissão das amostras LiAl_{5-x}O₈: Fe_x (com x= 0,00 e 0,01) excitados em 270 nm ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$) e 391 nm (${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$). Mediante os espectros fotoluminescentes tanto a amostra pura quanto a amostra dopada apresentam um máximo de emissão compreendido em torno de 619 nm a 800 nm e centrado em 669 nm. Comportamento este já aguardado, uma vez que ambas as amostras apresentaram máximo de absorção relativo ao íon Fe³⁺ (Figura 20). Além disso, o perfil da banda de emissão observada equipara ao estabelecido pela literatura, sendo atribuído pela transição vibrônica ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ típica do íon Fe³⁺ quando incorporado em estruturas cristalinas [11,12,109,110].

Ainda, com base na largura da banda observada para a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$, acreditamos que o comprimento de verificação (λ_{ems}) igual a 715 nm seja capaz de verificar a absorção $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, conforme aponta a Figura 20. Logo, é aceitável sugerir que o quarto pico de absorção destacado no espectro de excitação (Figura 21) constatado na amostra LiAl_{4,99}O₈: Cr_{0,01}, possam também ser atribuído a sensibilização do íon Fe³⁺ devido à excitação em 715 nm. Em outras palavras, o comprimento de onda 715 nm é capaz de verificar os níveis de absorção tanto do íon Cr³⁺ na forma de dopante, assim como do íon Fe³⁺ mesmo na condição de contaminante.

As emissões coletadas para o mesmo grupo de amostras, porém com excitação em 391 nm exibem o máximo de emissão relativo à transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$. Contudo observa-se que os espectros dispõem com perfis de caráter assimétricos tanto quando comparadas de forma recíproca, no *insert* da Figura 22, quanto equiparadas aos perfis dos espectros de emissão adquiridos para a excitação em 270 nm (Figura 20). Dentre as principais diferenças, destacamos a presença, em ambas as amostras, da transição ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ centrada em 715 nm a qual é caracterizada por processos radiativos típicos do íon Cr³⁺ [11,55,112].

Dessa forma, a verificação das transições ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ e ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ de forma simultânea nos permite sugestionar mais uma vez, a coexistência de fragmentos de Cr³⁺ e Fe³⁺ no LiAl₅O₈ e que, ambos os íons, para específicos comprimentos de ondas (energia de excitação ou emissão bem definidas) interajam por processos de transferência de energia ou mediante a excitação mútua. Segundo a literatura, tais processos tem relação direta com as mudanças na distribuição desses íons no sólido cristalino que são comumente induzidos pela dopagem, ou,

ainda atribuídos à possíveis sobreposições de níveis eletrônicos dos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} devido aos efeitos do campo cristalino [113].

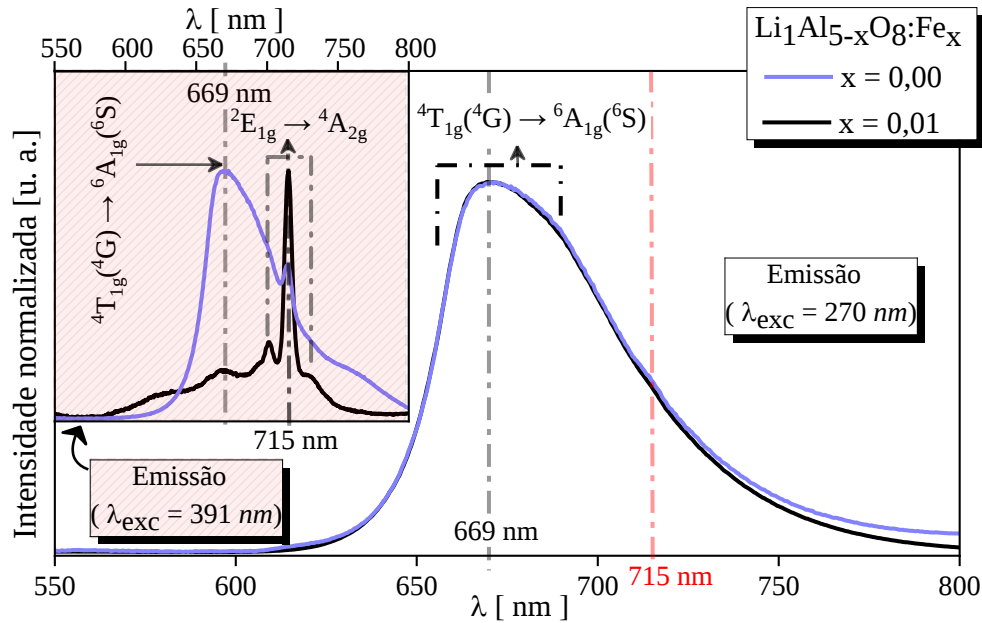


Figura 22: Espectros de emissão normalizados, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}_x$ (com $x = 0,00$ e $0,01$), monitorados em 270 nm e 391 nm no intervalo 550 a 800 nm.

Além disso, também pela Figura 22, destacamos que os fósforos quando excitados em 391 nm apresentam mudanças na intensidade e largura do máximo de emissão para a transição ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$, em que a amostra dopada apresenta um perfil visivelmente bem superior ao demonstrado pela amostra pura quando excitadas em 391 nm. O que de fato já era esperado conforme abordamos no espectro de excitação (Figura 20) das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}_x$ (com $x = 0,00$ ou $0,01$). Onde justificamos o aumento da intensidade de absorção da transição ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$ (referente a excitação 391 nm) com o crescimento populacional de íons Fe^{3+} no hospedeiro ocasionados pela dopagem.

Já os espectros de emissão das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Cr}_x$ (com $x = 0,00$ e $0,01$) verificados em 227 nm (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{P})$), 441 nm (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$) e 588 nm (${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{F})$), encontram-se na Figura 23. De acordo com os sinais de emissão coletados para a amostra pura e dopada com cromo, verifica-se para as duas amostras, um espectro fotoluminescente bastante similar, em particular, ao perfil de emissão atrelado a transição ${}^2\text{E}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$. O que solidifica ainda mais a hipótese da contaminação do LiAl_5O_8 com Cr^{3+} . Por outro lado, é observado novamente a simultaneidade das transições atribuídas aos íons de Cr^{3+} e Fe^{3+} para o mesmo espectro fotoluminescente. Para este caso, a sensibilização do íon dopante (Cr^{3+}) e contaminante (Fe^{3+})

é obtida de forma mais intensa utilizando o λ_{exc} igual a 227.

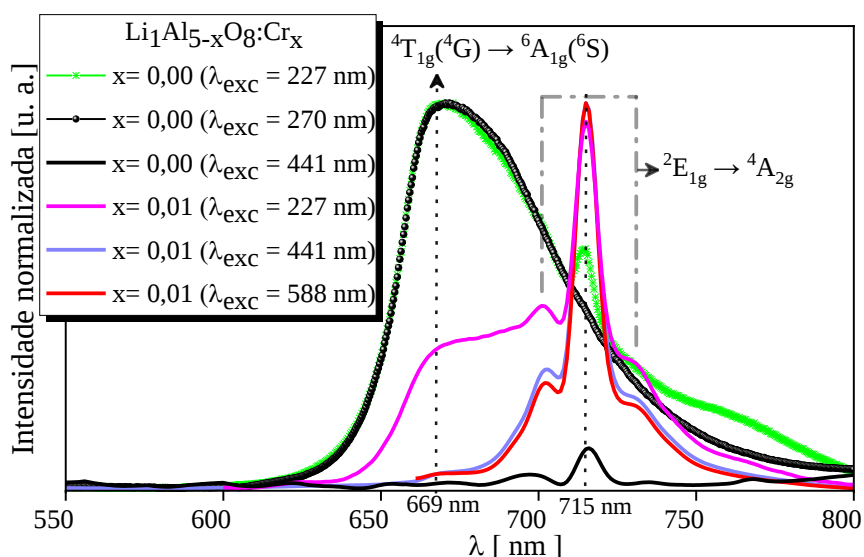


Figura 23: Espectros de emissão normalizados, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Cr}_x$ (com $x=0,00$ e $0,01$), monitorados em 227 nm, 270 nm, 411 nm e 588 nm.

Ressaltamos também com base nos espectros de emissão presentes na Figura 23, que tanto o LiAl_5O_8 puro quanto dopado com cromo, quando expostos a excitações de 441 nm e 588 nm apresentam sinais fotoluminescentes constituídos apenas por transições características do íon Cr^{3+} . Estando de acordo com o esperado, isso porque o íon Fe^{3+} não apresenta absorção nesse intervalo, ou ainda, podemos argumentar que nessas condições não há processos de transferência de energia entre o Cr^{3+} - Fe^{3+} . Contudo é verificado que para os $\lambda_{exc} = 391$ nm, 267 nm e $\lambda_{ems} = 715$ nm os íons contaminantes (Cr^{3+} e Fe^{3+}) interagem entre si proporcionando mudanças nos sinais de absorção e emissão do LiAl_5O_8 .

Acreditamos que tais mudanças sejam proporcionadas pelas sobreposições (hibridização) dos estados eletrônicos, atrelados a quebra da degenerescência do orbital “d” dos íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , isso tudo, em razão da influência do campo elétrico estático produzido pela distribuição de carga que o circunda (vizinhança, neste caso o O^{2-}), conhecido como campo cristalino. O efeito do campo cristalino no íon ativador (Fe^{3+} ou Cr^{3+}) está diretamente ligado à simetria em que estes íons estão inseridos, e que, de acordo com os espectros de excitação (Figura 20 e Figura 21) foi estabelecido que o íon Fe^{3+} encontra-se ocupando simetrias distorcida tetraédricas definida pelo Al1- 8c (T_d) e o Cr^{3+} ocupa sítios octaédricos de Al3-12d (D_{3d}). Além disso, com base no estudo de *Famery et al.* [73] a distância mínima possível entre os íons Fe^{3+} - Cr^{3+} (sítios Al1 e Al3), seja igual a 3,31 Å. A Figura 24 elucida todos os aspectos

descritos sobre as possíveis configurações dos contaminantes quando presentes no LiAl_5O_8 .

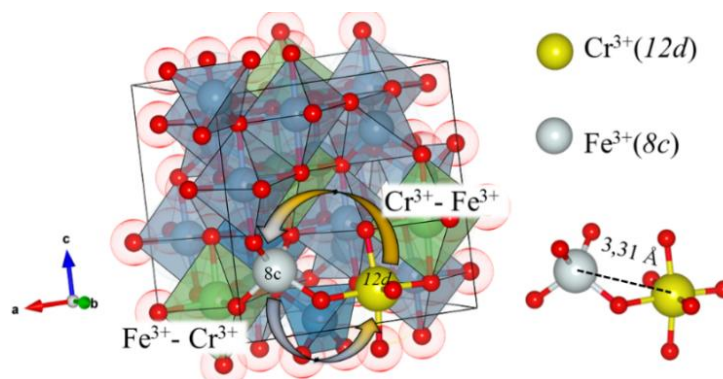


Figura 24: Estrutura LiAl_5O_8 , com os sítios $8c$ e $12d$ de alumínio sendo ocupados pelos contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+} , respectivamente.

4.2.1.2 Transferência de energia: Cr^{3+} e Fe^{3+}

Para demonstrar os possíveis mecanismos atribuídos às interações entre os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} foi elaborado o modelo presente na Figura 25. O qual foi construído a partir dos resultados obtidos experimentalmente, indicados pelos máximos de excitação e emissão dos espectros fotoluminescentes observados na Figura 20, Figura 21, Figura 22 e Figura 23 somados ao diagrama de *Tanabe-Sugano* [109]. Além disso, acreditamos que os subníveis eletrônicos dos íons contaminantes são formados entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) do sólido, o qual exibe valor de *band gap* igual a 8,3 eV ($6,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [25].

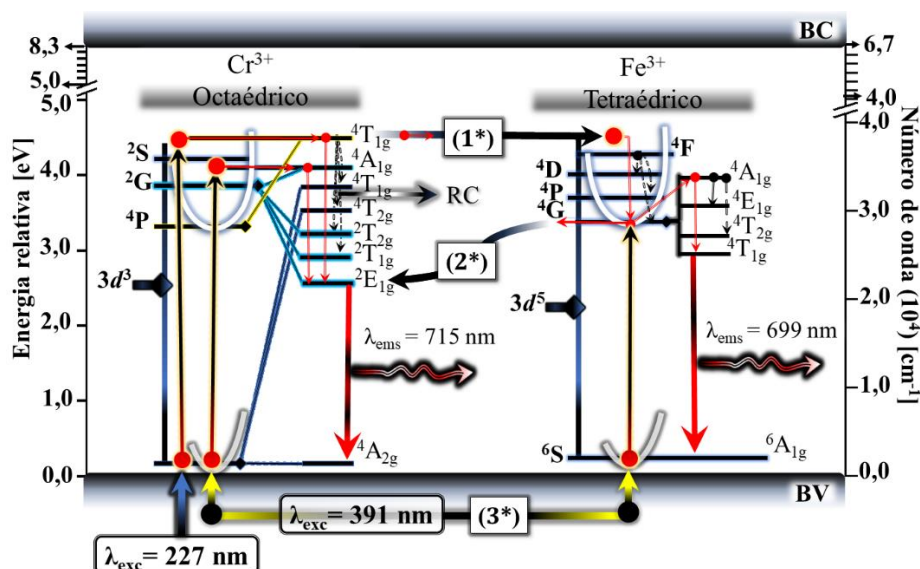


Figura 25: Diagrama de níveis de energia dos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} e seus possíveis processos de transferência de energia, sendo (1*), (2*) e (3*), os mecanismos de transferência de energia entre Fe^{3+} - Cr^{3+} . Já o termo RC indica as transições não-radiativas.

Sendo assim, de acordo com a Figura 25 foi configurado três possíveis processos relativos às interações entre os íons Cr^{3+} ou Fe^{3+} , sendo eles subdivididos em transferência de energia (TE) e processo de excitação simultânea (ES):

- (1*) - ES entre Cr^{3+} - Fe^{3+} : O primeiro processo é caracterizado pela excitação direta no íon Cr^{3+} em 227 nm ($\sim 5,4$ eV ou $4,4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e transferência de energia para o íon Fe^{3+} . Dessa forma, os elétrons presentes no estado fundamental $^4\text{A}_{2g}$ do Cr^{3+} são sensibilizados, de modo que, um percentual desses elétrons são excitados para o estado de maior energia $^4\text{T}_{1g}(^4\text{P})$ do íon cromo e um outro percentual sofre migração para o estado excitado do íon Fe^{3+} ($3d^5$). Em seguida, para ambos os casos, os elétrons decaem de forma não-radiativa até se estabilizarem nos estados de menor energia, sendo eles $^2\text{E}_{1g}$ para o Cr^{3+} e $^4\text{T}_{1g}$ típico do íon Fe^{3+} . Logo após os elétrons retornam para o estado fundamental de forma radiativa emitindo fótons de energia na região do visível. Tendo como resultado, a verificação das transições $^2\text{E}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ e $^4\text{T}_{1g}(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(^6\text{S})$ no mesmo espectro de emissão (Figura 23).
- (2*) - TE entre Fe^{3+} - Cr^{3+} : O segundo mecanismo assemelha-se muito ao mecanismo anterior, porém, nessa perspectiva a sensibilização do íon Cr^{3+} é atribuída pela transferência de energia vinda Fe^{3+} . Sendo assim, acreditamos que os elétrons presentes no estado fundamental $^6\text{A}_{1g}$ do íon Fe^{3+} ao serem sensibilizados em 391 nm ($\sim 3,1$ eV ou $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), sejam uma parte excitada para o seu estado de maior energia nível ^4G (subnível $^2\text{A}_{1g}$) e, uma outra parte transferida para o estado excitado ^4F (subnível $^4\text{T}_{1g}$) do Cr^{3+} . Em seguida, decaem através de processo não-radiativas até atingirem os estados excitados de menor energia, sendo eles $^2\text{E}_{1g}$ (Cr^{3+}) e $^4\text{T}_{1g}$ (Fe^{3+}). E, conseqüentemente, retornam para o estado fundamental de forma radiativa emitindo fótons de energia na região do vermelho. Conforme indicado pela *insert* presente na Figura 22.
- (3*) - ES entre Fe^{3+} - Cr^{3+} : Já o terceiro mecanismo é fundamentado pelo fato das absorções $^6\text{A}_{1g}(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_{1g}(^4\text{G})$ e $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(^4\text{F})$ atribuídas aos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , serem consideravelmente próximas. Isto é, de acordo com os espectros de excitação presentes nas Figura 20 e Figura 21 os máximos de absorção das $^6\text{A}_{1g}(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_{1g}(^4\text{G})$ e $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(^4\text{F})$ apresentam valores centrados em 391 nm e 411 nm, respectivamente, proporcionando uma diferença relativa de energia

próxima a 0,3 eV ($7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) o que possibilitaria a excitação mútua dos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} quando se utiliza λ_{exc} de 391 nm. Também acreditamos, que os mecanismos (2^*) e (3^*) podem acontecer de forma simultânea.

Através dos estudos fotoluminescentes da matriz hospedeira pura e dopada com ferro e cromo, confirmamos que o LiAl_5O_8 puro produzido no presente estudo expressa de forma qualitativa evidências de resquícios de contaminação com Cr^{3+} e Fe^{3+} , estando em pleno acordo com os relatos presentes na literatura [10–13,25,51,52]. Por fim, sabendo que os contaminantes não possuem relação com o método de produção, como já relatado, muito menos se apresentam como elementos que constituem a composição química do LiAl_5O_8 . Acreditamos que as suas existências no LiAl_5O_8 , como sendo oriundas de impurezas contidas nos reagentes precursores utilizados na síntese [10,11,13], conforme colocado na Tabela 4. A qual, indica que o nitrato de alumínio ($\text{Fe} \leq 2,5 \text{ ppm}$ e $\text{Cr} \leq 0,2 \text{ ppm}$) [66], nitrato de európio ($\text{Cr} \leq 1,8 \text{ ppm}$) [68] e D-(+)-glicose anidra ($\text{Fe} \leq 10,0 \text{ ppm}$) [69], apresentam quando somadas um percentual de $\sim 12,5 \text{ ppm}$ para o contaminante ferro e $\sim 2,0 \text{ ppm}$ para a impureza cromo. Além disso, condicionamos que a não verificação de fases secundárias atribuídas aos contaminantes, conforme apresentado no subtópico 4.1.1 Difractometria de raios X, deve-se ao seu baixo percentual. Contudo, em razão da grande sensibilidade do método de espectroscopia de fotoluminescência, foi possível verificar as suas existências mesmo estando em baixas quantidades no material hospedeiro.

4.2.2 Fotoluminescência: LiAl_5O_8 dopado com európio

4.2.2.1 Espectros de excitação

Sendo assim, conhecendo os aspectos fotoluminescentes do LiAl_5O_8 puro, realizamos o estudo óptico da matriz hospedeira quando dopada com európio. A Figura 26 apresenta os espectros de excitação das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitoradas em 620 nm em um intervalo de 200 nm a 500 nm.

De acordo com a Figura 26 a amostra pura não apresenta nenhuma resposta de excitação para o λ_{ems} estabelecido, fato esperado já que tanto o Fe^{3+} quanto Cr^{3+} não apresentam emissões consideráveis quando excitados em 620 nm (Figura 22 e Figura 23). Por outro lado, todas as amostras dopadas apresentam sinais de absorção quando verificadas em 620 nm, descrevendo máximos de excitação centrados em torno de 275, 363, 381, 395, 414 e 464 nm, os quais representam as transições $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectivamente, sendo todas elas características do európio em seu estado trivalente (Eu^{3+}),

quando incorporado em uma estrutura cristalina [6].

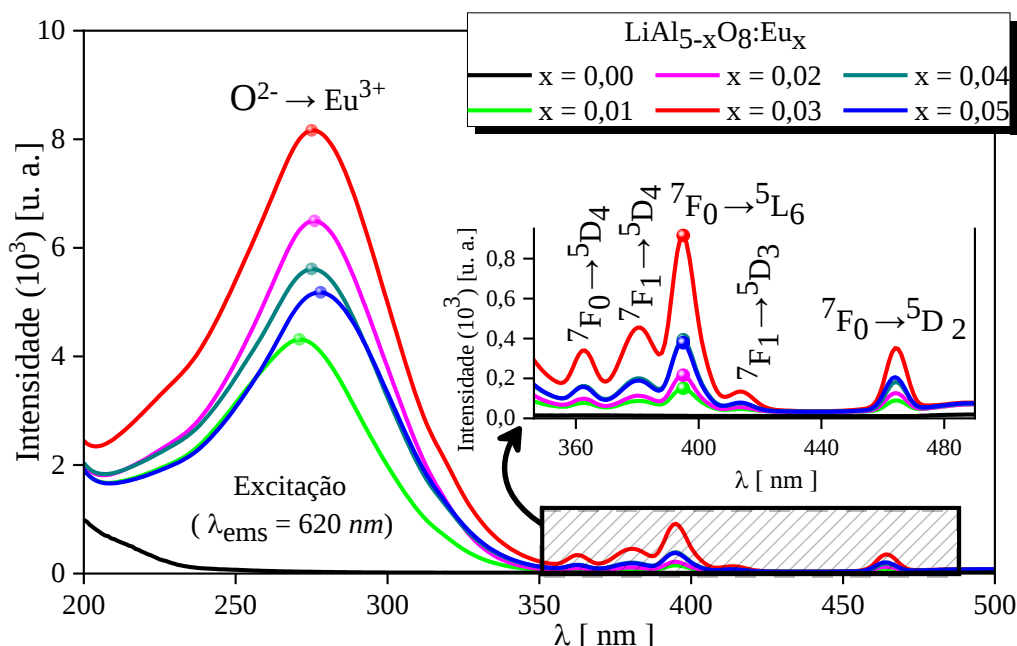


Figura 26: Espectros de excitação obtido para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{Og}:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitoradas em 620 nm no intervalo 200 a 500 nm.

De maneira qualitativa, nota-se nos espectros de excitação obtidos para as amostras dopadas que a transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ apresenta intensidade e largura da banda de absorção maiores em relação às demais transições ${}^7\text{F}_{0 \text{ e } 1} \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_{0 \text{ e } 1} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Conceitualmente, justificamos tais diferenças tomando como fundamento as regras de seleção espectroscópicas as quais justificam e preveem a intensidade, forma e posição dos máximos dos espectros fotoluminescentes, conforme o apresentado no tópico 2.2 Propriedades ópticas do elemento Európio. Sendo assim, visando uma melhor compreensão será posto uma discussão individual mediante a classificação das transições mencionadas.

Iniciando pela transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ a qual é compreendida na região espectroscópica de 204 a 355 nm, conforme observado na Figura 26. A transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ é estabelecida devido ao processo de transferência de carga entre a vizinhança (oxigênio) e o íon ativador (Eu^{3+}) em que um ou mais elétrons são transferidos do íon vizinho O^{2-} ($2p$) o íon Eu^{3+} ($4f$), o qual formalmente reduz seu estado de oxidação Eu^{2+} [6]. Logo, possui fundamento teórico similar a transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ relatada na página 69, por ocorrer em orbitais de paridades diferentes, isto é, entre os orbitais p (paridade par) e f (paridade ímpar) sendo considerada permitida pela regra de seleção de *Laporte*. Isso corrobora com o perfil espectral observado para a $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$,

caracterizado por uma banda de excitação considerada larga e com alta intensidade no que diz respeito às transições proibidas pela regra de *Laporte*, descritas a seguir [6].

Continuadamente, as transições ${}^7F_{1e2} \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, apresentam máximos de absorção com baixa intensidade e com forma de pico estreitas em comparação a transição $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, sendo um comportamento típico de transições que ocorrem no mesmo orbital (*f-f*). Isso porque tais processos radiativos apresentam baixa probabilidade de ocorrerem por terem caráter proibido, conforme expressa as regras de seleção espectroscópicas, em especial a regra de seleção de *Laporte*. No entanto, são comumente observadas em virtude da influência do campo cristalino sob o íon ativador [6]. Visto que, geralmente, a regra de seleção de *Laporte* só é aplicável, estritamente, quando o íon lantanídeo (Ln) esteja na fase gasosa (ou seja, um ambiente centrossimétrico). Dessa forma, quando o íon Ln encontra-se inserido em uma estrutura cristalina, capaz de promover perturbações de caráter dipolo elétrico induzido (DE) resultante do potencial elétrico estático produzido pela distribuição de cargas em torno de íon Ln (vizinhança, por exemplo o O^{2-}), tais regras de seleção perdem a sua aplicabilidade [6].

E com isso, as intensidades relativas de algumas das transições de procedência DE características dos Ln são descritas pela teoria *Judd-Ofelt* [6]. E, portanto, com base na teoria *Judd-Ofelt* e por intermédio de análises comparativas entre os resultados observados no presente estudo em relação aos apontados na literatura, estabelecemos que todos os máximos de absorção destacados no *insert* da Figura 26, são de natureza DE, e dentre elas a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ dispõem com maior máximo de absorção, sendo comumente utilizada quando se deseja promover a excitação direta dos elétrons presentes no orbital *4f* do Eu^{3+} [6,28–30,114].

Além disso, propomos uma interpretação quantitativa dos espectros presente na Figura 26 em que delimitamos, ao escolhermos apenas as duas bandas de absorção com maiores contribuições no espectro de excitação, sendo definidas pelas transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Como resultado, foi construído a Tabela 14 a qual é constituída pelos parâmetros do cálculo da área de forma integral para os máximos de absorção (A_{int}), comprimentos de onda máximo de excitação (λ_{exc}) e valores de largura à meia altura (FWHM) para as transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com todos os valores em função da concentração de európio.

Tabela 14: Valores do A_{int} , λ_{exc} e valores FWHM referente as transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$

LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x	$O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$
--	------------------------------	-------------------------------

	A_{int} [u.a.*nm]	λ_{exc} [nm]	FHWM [nm]	A_{int} [u.a.*nm]	λ_{exc} [nm]	FHWM [nm]
X=0,01	306715,36	271	60,28	2020,8	395	12,81
X=0,02	446263,98	275	64,91	2695,3	395	11,36
X=0,03	601050,49	275	67,03	10485,8	395	10,31
X=0,04	403461,49	276	64,09	4676,2	395	10,72
X=0,05	372316,84	278	62,69	4510,9	395	10,84

Visando um melhor entendimento dos comportamentos atribuídos a variação dos parâmetros A_{int} , λ_{exc} e FHWM, em função da concentração de európio, foram produzidos os gráficos presentes nas Figura 27 e Figura 28. Tornando possível uma abordagem de forma individual e correlacionada entre as transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$.

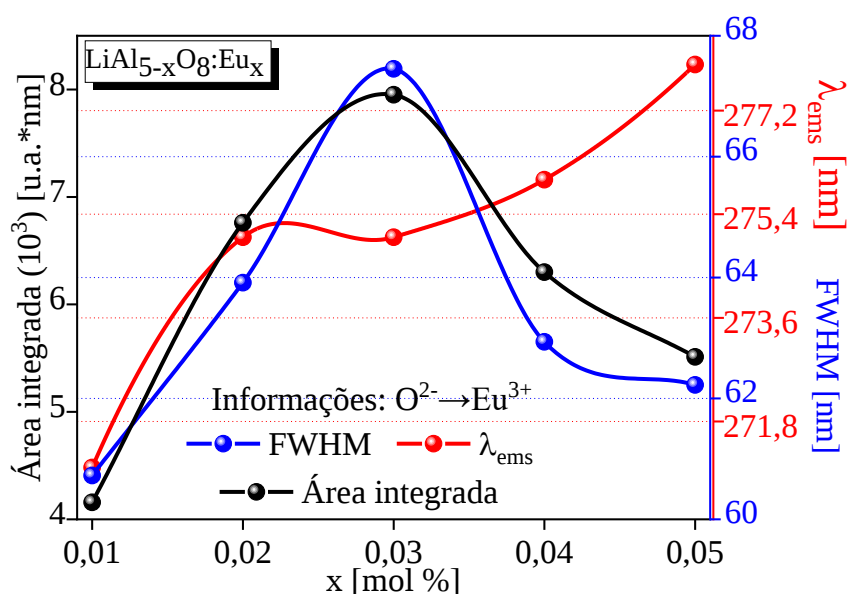


Figura 27: Informações referentes às transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, contendo o A_{int} , λ_{exc} e valores de FHWM, presentes na Tabela 14.

Portanto, iniciando pelas observações atribuídas às mudanças espectroscópicas verificadas para a transição $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ (Figura 27), nota-se que a intensidade da banda de absorção, verificada pela A_{int} , sofre um aumento de forma sistemática no intervalo de 1 a 3 % de európio e em seguida descreve uma redução em seus valores para as condições de dopagem 4 a 5 %, o mesmo comportamento é observado nos valores FHWM. Segundo *Dorenbos et al.*

[115], o aumento dos parâmetros da A_{int} e FWHM, devem-se ao melhoramento na eficiência da transferência de energia do material hospedeiro para o centro luminescente (Eu^{3+}), proporcionado devido à redução da energia de ligação dos elétrons presentes na banda de valência. Ou seja, o aumento da concentração de európio no intervalo de 1 a 3 % favorece os processos radiativos envolvendo os elétrons presentes no estado fundamental do LiAl_5O_8 ($2p$ do íon O^{2-}) para o estado excitado ($4f$ do íon Eu^{3+}) [6,116].

Além disso, *Dorenbos et al.* [115] sugere que o aumento da intensidade do máximo de absorção, atribuído à transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, está diretamente ligada à ampliação no tamanho do sítio, no qual o íon Eu^{3+} esteja incorporado. O que faz todo sentido quando relacionamos os parâmetros A_{int} e FWHM com as informações de sítio (distâncias entre primeiros vizinhos (R)), extraídas a partir das simulações de EXAFS (Tabela 12 e Tabela 13). Portanto, propomos que o aumento dos fatores A_{int} e FWHM (Figura 27) constatados no intervalo de 1 a 3% de európio, estejam também associados ao aumento nas R , verificados tanto quando o íon Eu^{3+} encontre-se ocupando a configuração tetraédrica Al1 (8c) quanto incorporado na sítio Al3 (12d). Implicando que para ambos os casos temos um aumento dimensional do sítio em que o Eu^{3+} se encontra proporcionando, assim, a intensificação processos radiativos relacionados a transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Por outro lado, justificamos a redução dos fatores A_{int} e FWHM descritas pelas amostras de concentrações 4 e 5 %, como sendo responsabilizados pela diminuição dos valores de R o que acarreta em uma diminuição do tamanho do sítio. Ainda alegamos a redução dos valores A_{int} e FWHM a duas outras suposições, sendo: a primeira, ligada à formação da fase secundária EuAlO_3 no sólido, conforme constatado nos difratogramas (Figura 4) e quantificados no refinamento *Rietveld* (Figura 5) e, portanto, acreditamos que a presença da fase EuAlO_3 induz a existência de fenômenos de auto absorção entre íons idênticos associados a interações entre os íons dopantes (Eu-Eu) [18,36–38], como já colocado na página 40; já a segunda, deve-se ao aumento da estabilização do európio no estado divalente (Eu^{2+}) como verificado nos gráficos das derivadas do espectro de XANES (Figura 13).

Também pela Figura 27, verifica-se que os valores obtidos para λ_{exc} referente à transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, expressam um aumento gradativo conforme o aumento da concentração de európio, indicando à medida que o número populacional de európio na matriz hospedeira cresce o λ_{exc} se desloca para comprimentos de ondas de menores energia. Fato este, relacionado a

sensibilidade da transição $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ a mudança da simetria em torno do íon európio provocado pelo aumento da dopagem.

Outra justificativa que fomenta esta ideia, baseia-se na correlação entre o estudo *Blasse, 1972* [117] com comportamento observado para o número de coordenação (N) presentes nos resultados de EXAFS (Tabela 12 e Tabela 13). De acordo com *Blasse et al.* [117] o deslocamento do λ_{exc} para baixa energias deve-se ao aumento do N do sítio em que se encontra o európio [6]. Dessa forma, ao associarmos esta informação com os valores do N obtidos para configuração tetraédrica Al1 (Tabela 13), os quais apontam que em condições de concentração superiores a 3% a simetria $8c$, satura de modo a formar uma nova simetria de coordenação superior. Dessa forma, acreditamos que conforme o aumento da concentração de európio na estrutura $LiAl_5O_8$ um percentual de Eu^{3+} que possivelmente ocupariam os sítios Al1 e Al3 com simetria octaédricas (Tabela 12 e Tabela 13), passassem a se estabilizar em clusters de cunho bipirâmide pentagonal e isso proporciona o deslocamento do comprimento de onda de maior excitação.

A Figura 28 mostra os comportamentos dos parâmetros A_{int} , λ_{exc} e FWHM obtidos para a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, expressando os valores presentes na Tabela 14 em função da concentração do dopante. Logo, observa-se que os valores da A_{int} e FWHM apresentam comportamentos assimétricos quando comparados entre si. Enquanto o parâmetro A_{int} obtido para a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ aponta um comportamento similar ao verificado para a transição $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, ou seja, um aumento gradativo no intervalo de concentração 1 a 3 % e seguidamente uma redução em condições de concentração 4 a 5 %. Os valores de FWHM decrescem e aumentam nos mesmos intervalos de concentração. Justificamos o comportamento observado para os valores da A_{int} (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), utilizando os mesmos princípios apontados na explicação do comportamento constatado para a transição $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$.

Por outro lado, propomos que o estreitamento da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (haja visto a redução dos valores de FWHM) no intervalo de concentração entre 1 a 3 % de európio, deve-se a estabilização dos íons dopantes em ambientes mais simétricos um ao outro, reduzindo a hibridização dos estados excitados. Em contrapartida, o alargamento nas condições 4 e 5 % deve-se a quebra de periodicidade do sólido, já que nessas condições temos a formação da fase secundária $EuAlO_3$, como já destacado.

Além disso, o gráfico presente na Figura 28 demonstra que os valores dos λ_{exc} são iguais

a 395 nm, independente da concentração do dopante utilizado. Apontando uma das principais características das transições que se sucedem no mesmo orbital, sendo a baixa influência das transições $f-f$, neste caso a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, em relação às mudanças no ambiente químico provocadas pelo aumento da concentração do dopante estabelecendo uma região de excitação bem definida [6].

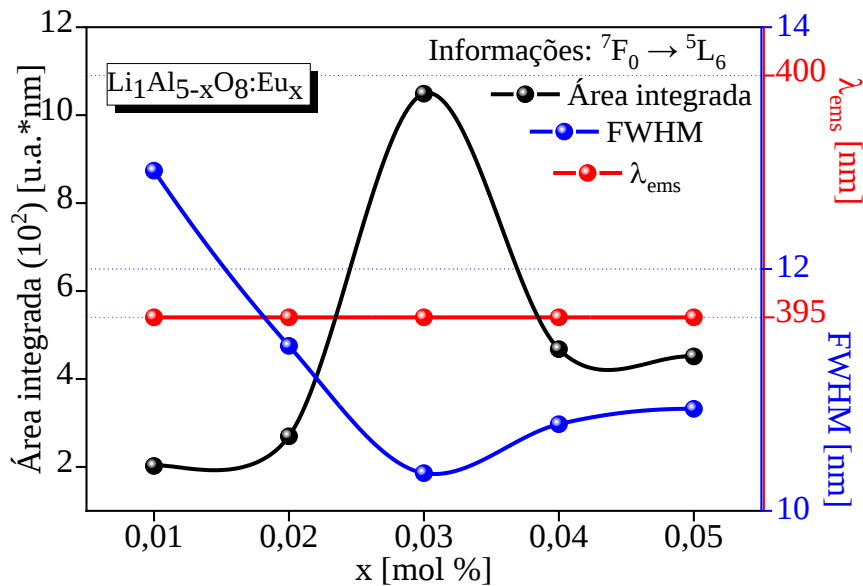


Figura 28: Informações referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, contendo o cálculo da integral da área do máximo de absorção, comprimento de onda máximo de excitação (λ_{exc}) e valores de largura à meia altura (FWHM) em função da concentração do dopante európio no LiAl₅O₈.

Por fim, relacionamos as transições $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Nota-se, de forma quantitativa a grande predominância da transição $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ no espectro de excitação apresentando um quantitativo de 98 % do percentual do cálculo da A_{int} em relação a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Em contrapartida é evidente, por ter grande sensibilidade às mudanças do ambiente químico a banda de absorção referente a $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ sofre maiores modificações em seu perfil, quando comparada a transição $f-f$ do Eu^{3+} , estando de acordo com o esperado [6]. Além de tudo, através das Figura 27 e Figura 28 definimos os comprimentos de ondas 275 nm e 395 nm, como as condições ideais na verificação dos espectros de emissão das amostras LiAl_{5-x}O₈: Eu_x (com $0,01 \leq x \leq 0,05$). Onde adotamos as seguintes prerrogativas nas escolhas dessas condições: a primeira por ter a maior intensidade de absorção, o que enfatiza uma maior eficiência de emissão no espectro fotoluminescente; já a segunda tem como proposta a excitação direta dos elétrons presentes no orbital $4f$ do Eu^{3+} .

4.2.2.2 Espectros de emissão

Em geral, os espectros de emissão do íon Eu^{3+} são mais informativos que os de excitação, através deles é possível estabelecer diversas informações de sua simetria do local. Por exemplo, mediante as transições que constituem o espectro de emissão do Eu^{3+} , em particular, a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pode-se constatar se o európio se estabilizou em mais de uma simetria, o que pode indicar a formação de fases secundárias pós síntese [6]. Além disso, devido ao efeito de blindagem do orbital $4f^6$ suas emissões são pouco influenciadas pelo ambiente químico o qual é circundado, tornando suas transições ópticas com posição espectral bem definidas e com perfil estreito. Logo, qualquer outro processo radiativo que não correspondam tais características podem indicar impurezas ou formação de defeitos intrínsecos da estrutura cristalina estudada [6].

Habitualmente muitos sólidos cristalinos, inclusive o LiAl_5O_8 , mostram uma intensa fotoluminescência na região do vermelho-alaranjado quando dopado com európio. Sendo atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) as quais decorrem entre o estado $^5\text{D}_0$ excitado para os níveis J (número quântico, momento angular total) do termo fundamental ^7F [6,17,20]. Contudo, geralmente, as transições para os níveis $^7\text{F}_5$ e $^7\text{F}_6$ não são observadas, por estarem fora da faixa de comprimento de onda dos detectores que constituem os espectrofluorímetros [6]. Dentre as transições do íon Eu^{3+} apenas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é de caráter dipolo magnético (MD), enquanto as outras são descritas por interações DE (transições dipolo elétricas “forçadas”) [6].

Sendo assim, foram obtidos os espectros de emissão fotoluminescentes das amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), adotando as excitações de 275 nm e 395 nm. Além disso, devido às possíveis respostas luminescentes dos contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+} , coletamos os sinais de emissão do $\text{LiAl}_{4,99}\text{O}_8: \text{Fe}_{0,01}$ ou $\text{Cr}_{0,01}$ nas mesmas condições de excitação estabelecidas para as amostras dopadas com európio.

A Figura 29 apresenta os espectros de emissão obtidos para o LiAl_5O_8 puro e dopado com európio e ferro, quando excitadas em 275 nm, ou seja, utilizando o comprimento de onda com maior intensidade de absorção (Figura 26).

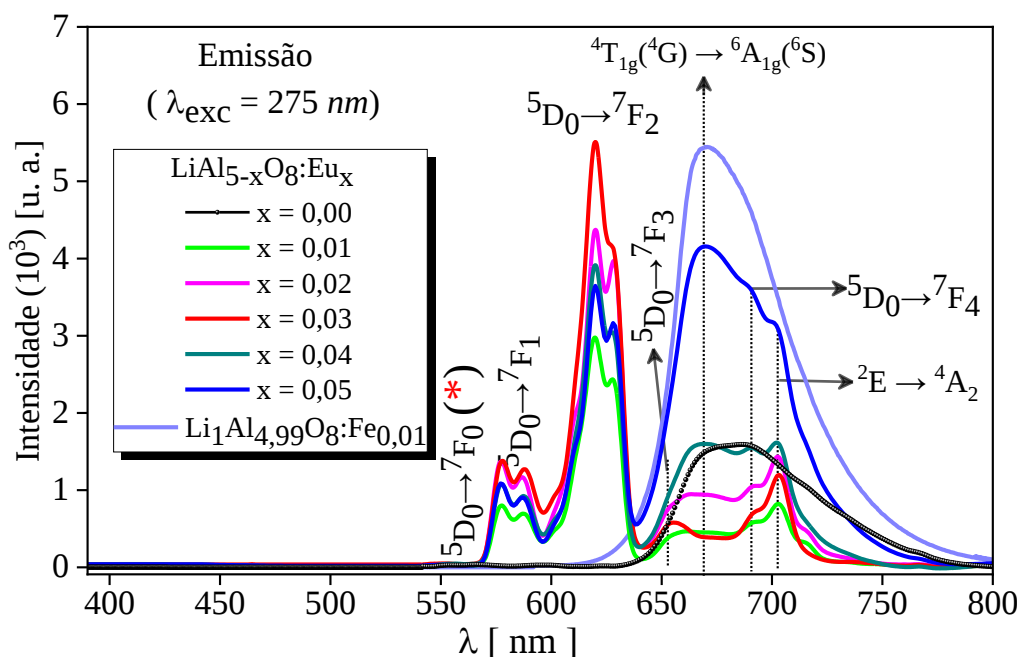


Figura 29: Espectros de emissão obtido para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitoradas em 275 nm, em condições de temperatura ambiente para um intervalo 500 a 800 nm. O termo (*) colocado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que devido a sua baixa intensidade, foi realizado uma medida de emissão com um tempo de coleta maior, em relação às medidas apresentadas no presente gráfico, varrendo um intervalo de 569,4 nm a 572,4 nm, a fim de obtermos uma melhor resolução espectral como é apresentado na Figura 30.

De acordo com a Figura 29, verifica-se que todas as amostras referidas no espectro fotoluminescente apresentam respostas ópticas, em que a amostra pura mostra uma emissão centrada em 669 nm, apontando um perfil bastante similar ao observado para a amostra dopada com ferro, o que expressa, como já discutido, a contaminação da matriz hospedeira com Fe^{3+} . Por outro lado, as amostras dopadas apresentam picos de emissão típicos do íon dopante Eu^{3+} , em conjunto com emissões características dos contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+} . Sendo as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ atribuídas ao íon Eu^{3+} , com as transições $^4\text{T}_{1g}(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(^6\text{S})$ e $^2\text{E}_{1g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ indicando os processos radiativos atrelados aos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} . As transições referentes aos íons contaminantes, já foram previamente discutidas de forma detalhada subtópico 4.2.1 Fotoluminescência: LiAl_5O_8 puro.

Dessa forma, visando um melhor entendimento, será particularizado inicialmente apenas as descrições das transições intraconfiguracional $f-f$ do íon Eu^{3+} , bem como quanto o aumento de sua concentração no hospedeiro influenciam nesses processos radiativos. Após a descrição desses aspectos, será apresentado algumas possibilidades de mecanismos envolvendo

a interação entre os Eu^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} que expliquem a coexistência dos sinais luminescentes no mesmo espectro de emissão.

Portanto, será apresentado de forma individual as cinco transições características do íon Eu^{3+} observadas no espectro de emissão presente na Figura 29, sendo elas:

- i. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$: Possui natureza proibida tanto por DE quanto por DM, como define a teoria padrão de *Judd-Ofelt* (conforme a Tabela 3, uma transição $0 \leftrightarrow 0$ é proibida pela regra de seleção momento angular total ($\vec{J}$)), consequentemente, sua verificação é de baixa probabilidade e sua observação representa um dos exemplos que caracterizam o colapso das regras de seleção da teoria *Judd-Ofelt* [6,118]. Conceitualmente a explicação mais aceitável para os casos em que se observa a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é devida à efeitos de hibridização do estado fundamental $^7\text{F}_0$ ($J=0$) à outros subníveis eletrônicos $f-f$ de valores J distintos induzidos pelo campo cristalino [6,118]. Também se acredita na mistura de estados de transferência de carga ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) que ocorrem de forma intermediária (com baixa amplitude nas funções de onda) sobrepondo os estados fundamentais ($^7\text{F}_0$ e 1 , por exemplo) da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} [6,118]. Na prática, segundo *Nieuwpoort e Blasse* [119] a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ só é verificada em simetrias C_{nv} , C_n ou C_s , além disso, por ser uma transição não-degenerada ($J=0$) é admitido apenas um pico de emissão, geralmente verificado na faixa espectral de 570 nm a 585, o que impõe a existência de uma única simetria em torno do íon Eu^{3+} [6]. Assim, a sua observação com dois ou mais picos indicam que o Eu^{3+} está incorporado em um ambiente com mais de uma simetria, fazendo todo sentido quando relacionamos estes argumentos aos resultados estruturais e fotoluminescente coletado para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (Figura 30). Dessa maneira, conforme é verificado na Figura 30 as amostras dopadas com európio de 1 a 3 % não apresentam emissões atribuídas a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Isso porque mediante as análise de DRX (Figura 4) e EXAFS (Figura 16 e Figura 18), nessas concentrações de dopagem verifica-se apenas a fase LiAl_5O_8 , a qual apresenta-se com sítios de simetrias T_d (Al1-tetraédrica) e D_{3d} (Al3-octaédrica) como suscetíveis a serem ocupados pelo íon Eu^{3+} [73,109]. Tais simetrias não fazem parte do grupo citado por *Nieuwpoort e Blasse* 1966 [119] o que explicaria a não verificação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nessas amostras. No entanto, para as

concentrações 4 e 5 % temos a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, sendo justificada pela formação da fase secundária EuAlO_3 , a qual pertence ao grupo espacial $Pbma$ de sistema ortorrômbico e constituída por simetria C_{2v} [6,80,116].

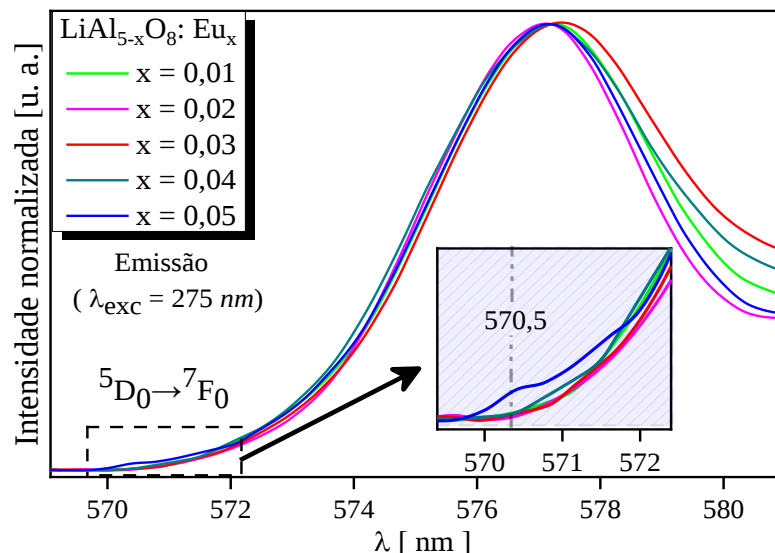


Figura 30: Espectros de emissão normalizado referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) monitorados em 275 nm, em condições de temperatura ambiente para um intervalo 569,4 nm a 572,4 nm⁴.

Além disso, propomos que o motivo pelo qual a amostra dopada com 5 % apresentar emissão ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) com maior intensidade e melhor resolução (com maior distanciamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) em relação ao observado na amostra com 4 %, deve-se a uma maior formação da fase secundária EuAlO_3 conforme foi apontado pelos resultados de refinamento *Rietveld* (Figura 5). Onde constatamos um salto no percentual de contribuição da fase secundária de 0,16 % para 1,24 %, ou seja, há um aumento equivalente a 87,1 % da formação da fase EuAlO_3 na amostra com 5 % em comparação à amostra dopada com 4 % de európio.

- ii. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$: Permitida por DM e pela regra de seleção de *Laporte*. É caracterizada por ser relativamente insensível ao ambiente químico o que a torna uma transição referência para análises de simetria local do Eu^{3+} . Por ter $J=1$,

⁴ Vale ressaltar que todas as condições utilizadas nas medidas de fotoluminescência foram descritas na Tabela 6 presente no subtópico 3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência.

apresenta degenerescência igual $2J + 1 = 3$ e, portanto, espera-se três máximos de emissão de perfil estreito os quais, geralmente, apresentam pequenas intensidades quando o európio se estabiliza em sítios de baixa simetria, previsto na faixa espectral de 584 nm a 604 nm. No presente estudo, é verificado ao ampliarmos o espectro de emissão contido na Figura 29 na faixa espectral prevista para a observação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

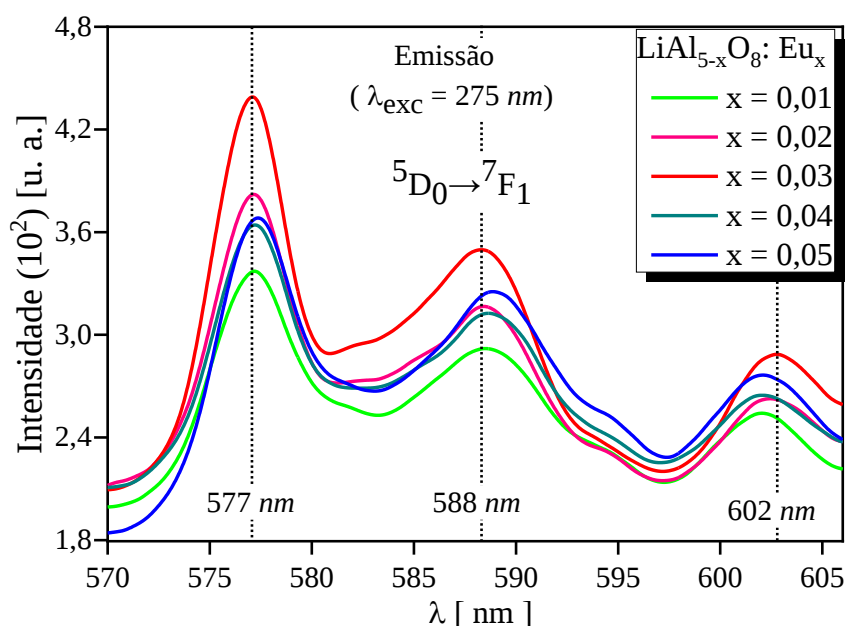


Figura 31: Espectros de emissão referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, obtidos para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) monitorados em 275 nm, no intervalo 570 nm a 606 nm.

Conforme indicado na Figura 31, observa-se três picos de emissão centrados em torno de 577 nm, 588 nm e 602 nm. Nota-se, também que as intensidades sofrem mudanças à medida que se realiza o aumento da concentração de európio no LiAl_5O_8 , sendo estabelecido um aumento gradativo da intensidade para as amostras 1 a 3 % e em seguida a sua redução nos valores de concentração 4 a 5 % de európio. Então, é factível sugerir que a influência da fase espúria EuAlO_3 reduz os processos radiativos desfavorecendo o aumento da emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, ou seja, que a supressão (*quenching*) da luminescência do íon európio na LiAl_5O_8 está diretamente ligada ao limite de solubilidade da matriz hospedeira. Contudo só podemos afirmar com mais contundência quando analisarmos os espectros de emissão em sua totalidade, mas tal comportamento já apresenta indícios relevantes para se estabelecer o *quenching* da

luminescência.

- iii. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: Possui caráter DE, é conhecida como transição hipersensível devido à sua grande sensibilidade a mudança na vizinhança a qual circunda o íon Eu^{3+} . Dentre as transições de natureza DE é a que se apresenta com maior intensidade de emissão, o mesmo argumento se faz válido em relação a transição DM, contudo, a última definição só é válida quando o Eu^{3+} ocupa simetria sem centro de inversão. O que de fato é observado mediante a Figura 29, a qual aponta a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com maior intensidade luminescente, em relação às outras transições, em especial, a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, estando condizente com os resultados de EXAFS (Tabela 12 e Tabela 13), onde definimos que quando incorporado na estrutura LiAl_5O_8 o íon Eu^{3+} se estabiliza em sua grande parte com simetrias octaédricas distorcidas (não-centrossimétrico). Além disso, de acordo com a Figura 29 a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ descreve o mesmo perfil verificado para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, dispondo de dois comportamentos para a intensidade de emissão, em que inicialmente observa-se o aumento gradativo no intervalo de 1 % a 3 % de concentração de dopante e, em seguida reduz de forma sistemática nas condições de dopagem iguais a 4 e 5%. Corroborando com a suposição do *quenching* da luminescência do íon európio na LiAl_5O_8 ser em torno de 3% de európio, sendo está uma informação de grande relevância quando se deseja otimizar as propriedades luminescente de um específico sólido cristalino. Conceitualmente, por ter $J=2$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ contém degenerescência igual a cinco o que implica em cinco picos de emissão, fato este não verificado na Figura 29, implicando que ao ser incorporado no sólido cristalino o íon Eu^{3+} se estabilize com simetrias diversas, ou seja, quando incorporado um percentual de íon Eu^{3+} ocuparia sítios distintos e não uniformes proporcionando a sobreposição dos máximos de emissão, assim, diminuindo a resolução espectral [6]. O que faz todo sentido quando relacionamos tal argumento com resultados propostos no subtópico 4.1.2.1 Região de EXAFS, onde assumimos que o íon európio possa se estabilizar em mais de uma simetria quando incorporado no LiAl_5O_8 , sendo elas: configuração tetraédrica (Al1); sítio octaédrico (Al3); e ainda acreditamos que para concentrações acima de 3 % de dopagem, o európio se firme na configuração bipirâmide pentagonal (Eu1) característica da estrutura

EuAlO_3 . Além disso, sugerimos também que os percentuais de ocupação do Eu^{3+} nos sítios Al1, Al3 e Eu1 se alteram gradativamente conforme o acréscimo de európio no LiAl_5O_8 , por exemplo, a amostra com 5 % dispõe com maior percentual de formação da fase EuAlO_3 (Figura 5), conseqüentemente, temos um maior número de Eu^{3+} ocupando o sítio Eu1 acarretando em mudanças na distribuição do európio no LiAl_5O_8 . Uma abordagem empírica utilizada para expressar tais mudanças de simetria em torno do íon Eu^{3+} , dá-se através da razão do cálculo da área integrada do máximo de emissão (A_{int}) da transição de maior sensibilidade ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) pela a de menor sensibilidade ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), expressa matematicamente como:

$$F_{\text{assi}} = \frac{A_{\text{int}}(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}{A_{\text{int}}(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \quad (9)$$

o quociente determinado pela equação (9) é denominado com fator antissimetria (F_{assi}), já os termos $A_{\text{int}}(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ e $A_{\text{int}}(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ são obtidos pelos espectros de emissão na Figura 29. A Figura 32 apresenta os valores dos F_{assi} em função da concentração do dopante. Nota-se, que o F_{assi} aumenta linearmente à medida que se realiza o aumento da concentração de európio, sugerindo que quanto maior o percentual do dopante maior será a distorção da simetria local em torno do íon ativador, estando de acordo com os argumentos já apresentados.

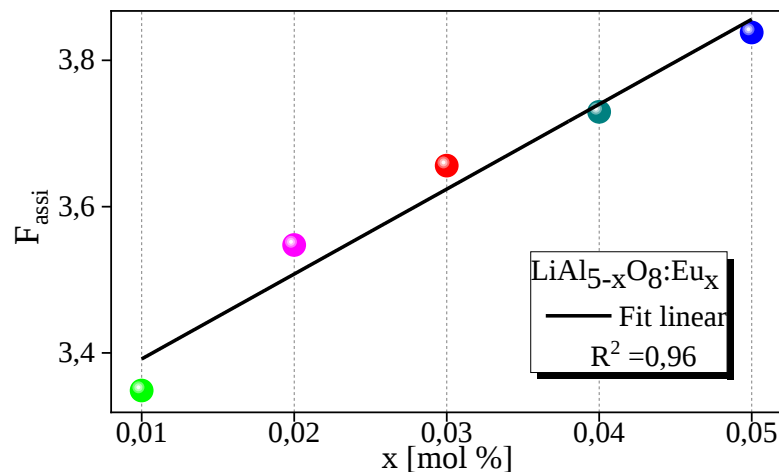


Figura 32: Estimativa do fator de antissimetria para o íon Eu^{3+} em função da concentração do európio no LiAl_5O_8 , obtido através da razão entre os valores da área integrada dos máximos de emissão (Figura 29) referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

- iv. $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$: Possui intensidade de emissão relativamente baixa por ser proibida pela teoria de *Judd-Ofelt*, a qual só é observada devido a perturbações do tipo DE atribuídas por uma forte influência do campo cristalino sob o íon európio, proporcionando à mistura de estados *J*. De acordo com os espectros de emissão presente na Figura 29 a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ se comporta como esperado, ou seja, com baixa intensidade e exibindo baricentro em torno de 655 nm, valor este próximo ao previsto na literatura [6]. Ainda, como já relatado por causa da contaminação do $LiAl_5O_8$ com ferro e cromo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ é bastante influenciada, em especial pela transição $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ (669 nm) típica do íon Fe^{3+} . Contudo a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ não apresenta tanta importância quando se objetiva utilizar o Eu^{3+} quando usado como sonda espectroscópica.
- v. $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$: Ocasionada por interações de DE, geralmente, apresenta baixa intensidade de emissão em relação às outras transições *f-f* do espectro de emissão do európio. Além disso, sua intensidade depende do ambiente químico, mas, sem hipersensibilidade. Para casos em que apresenta intensidade de emissão superior à da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, o que não é o verificado no presente estudo conforme indica a Figura 29, condiciona a incorporação do Eu^{3+} em simetrias D_{4d} , ou seja, em estruturas cristalinas constituídas por poliedros na forma de antiprisma quadrado com número de coordenação igual a oito (VIII) [6,114]. O que de fato já era esperado devido acreditarmos que ao ser incorporado na estrutura $LiAl_5O_8$ o európio sempre se estabilize em cluster de coordenações octaédricas (VI) ou bipirâmide pentagonal (VII) distorcidas como proposto na análise de EXAFS (Tabela 12 e Tabela 13). Assim como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ a emissão caracterizada por $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ sofre influência direta dos contaminantes, sendo quantitativamente a mais afetada por ser centrada (~691 nm) entre as emissões do Fe^{3+} ($^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$) e Cr^{3+} ($^2E_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$).

A Figura 33 apresenta os espectros de emissão da amostra pura e dopadas com európio e cromo, quando excitadas em 395 nm, isto é, utilizando o comprimento de onda de maior absorção relativo à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$.

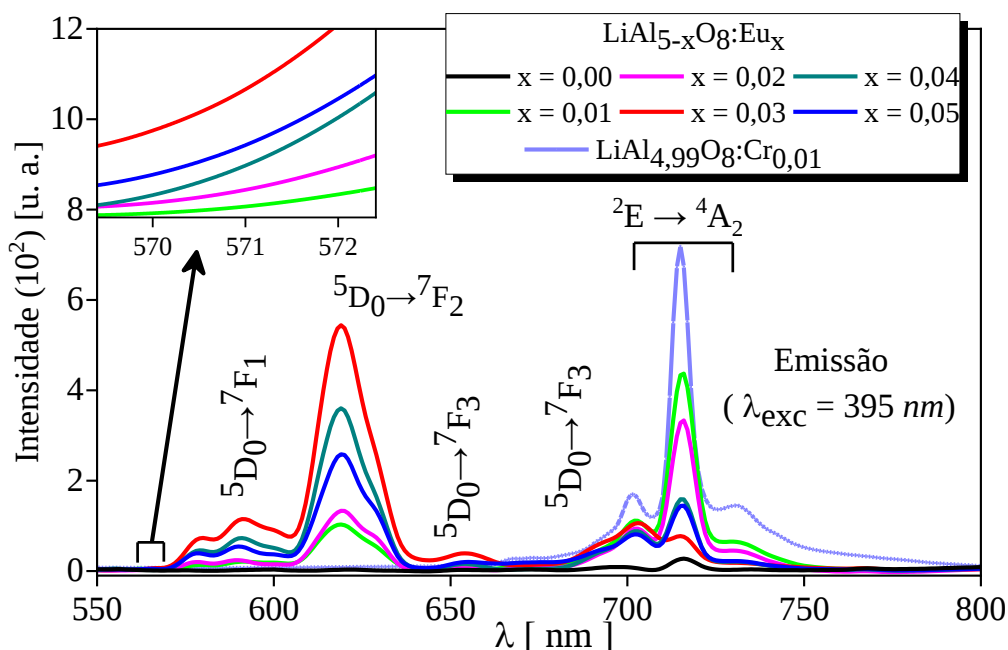


Figura 33: Espectros de emissão obtido para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), monitorados em 395 nm, no intervalo 550 a 800 nm.

De acordo com os espectros luminescentes coletados (Figura 33), verifica-se que todas as amostras apresentam respostas luminescentes. Sendo assim, as amostras dopadas com európio apresentam emissões estabelecidas pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1, 2, 3 \text{ e } 4}$, contudo, não é verificado a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, mesmo adotando condições de medida com maior resolução experimental. Também como previsto, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e 6 não são observadas, pelo mesmo motivo citado na descrição dos espectros fotoluminescentes presentes na Figura 29. Já a amostra pura apresenta um sinal de emissão centrado em torno de 715 nm é bastante similar ao perfil da amostra dopada com cromo. Estando em concordância com o esperado, isso em razão da contaminação da amostra pura com Cr^{3+} , além disso, a absorção $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(^4\text{F})$ atribuída ao íon Cr^{3+} está relativamente próxima a região de excitação empregada (395 nm), conforme apresentamos na Figura 21.

Com isso, justificamos a ausência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, como sendo atribuído à baixa intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, associado ao baixo percentual de íons de Eu^{3+} incorporado na simetria C_{2v} (de modo correlativo ao percentual de formação da fase EuAlO_3 nas amostras 4 % (0,16%) e 5 % (1,24%) de európio, conforme indicado na Figura 5) proporcionando a sobreposição de intensidades entre a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (maior intensidade de emissão) pela $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (menor intensidade de emissão). Tais fatores, se tornam mais convincentes ao compararmos os perfis de emissão no intervalo das transições

$^5D_0 \rightarrow ^7F_{0e1}$ relativos à amostra dopada com 5 % de európio, quando excitada em 275 nm e 395 nm, presentes na Figura 34. Foi escolhida a amostra dopada com 5 % de európio por apresentar uma melhor resolução da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, em relação a amostra dopada com 4 %.

Ainda sugerimos com base na Figura 34, que a observação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ somente na condição de excitação igual a 275 nm (Figura 31), deve-se que nessa circunstância o número de elétrons sensibilizados para o subnível 5L_6 é consideravelmente superior quando comparado a excitação em 395 nm (Figura 33), uma vez que, a excitação em 275 nm ($\sim 4,51$ eV) exibe valor energético de excitação maior que em 395 nm ($\sim 3,14$ eV). Além disso, a excitação 275 nm é caracterizada pela transferência de energia do hospedeiro para o centro luminescente ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) proporcionando a sensibilização dos elétrons considerados “*fracamente ligados*”, ou seja, com menor energia de coesão em relação aos elétrons presentes no subnível 7F_0 relativos a processos intraconfiguracionais ($f-f$). Consequentemente, se há mais elétrons sensibilizados acredita-se em um quantitativo maior envolvendo os processos radiativos $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-6$), inclusive para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, implicando em um espectro de emissão com intensidade relativa bem superior e com melhor resolução espectral, condizentemente com o observado nas Figura 29 ($\lambda_{exc} = 275$ nm) e Figura 33 ($\lambda_{exc} = 395$ nm).

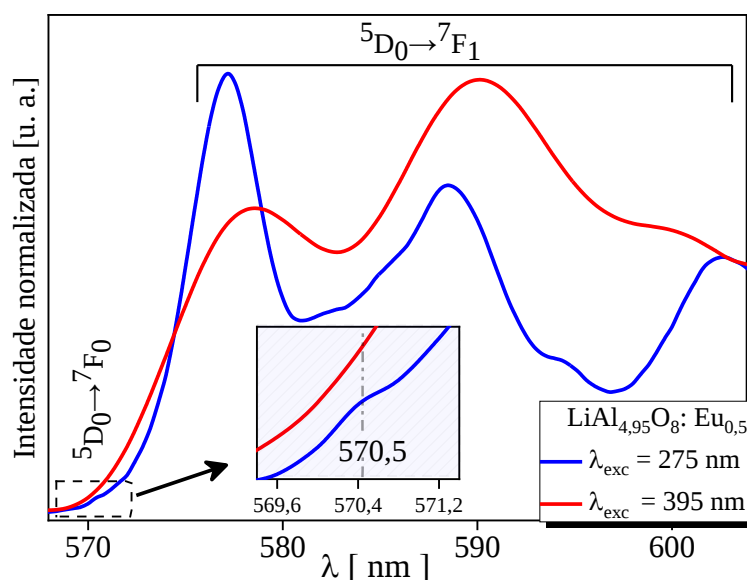


Figura 34: Espectros de emissão normalizados referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0e1}$, obtidos para a amostra $LiAl_{4.95}O_8: Eu_{0.05}$ monitorada em 275 nm e 395 nm, no intervalo 568 a 603 nm.

Nota-se, também mediante as Figura 29 e Figura 33 que o aumento da concentração de európio no material hospedeiro promove mudanças consideráveis nas respostas luminescentes atribuídas aos contaminantes. Nessa perspectiva os sinais de ópticos relativos à emissão do íon

Fe^{3+} (${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$) e Cr^{3+} (${}^2\text{E}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$) sofrem variações em termos de intensidade e largura dos máximos de emissão. A fim de descrevermos tais mudanças de forma mais precisa dividimos os espectros de emissão em duas regiões, sendo a primeira relacionada aos processos radiativos de maiores intensidades do íon dopante (Eu^{3+}) e a segunda predominantemente descritas pelas emissões dos íons contaminantes (Fe^{3+} ou Cr^{3+}).

Portanto, condicionamos para a Figura 29 o intervalo de 550-642 nm como sendo a primeira região (Região I) constituída apenas por emissões do íon Eu^{3+} descritas pelas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$, já a segunda região (Região II) se delimita a faixa do espectro de 642-800 nm caracterizando as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,4}$ do íon Eu^{3+} em conjunto com as transições do Fe^{3+} (${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$) e Cr^{3+} (${}^2\text{E}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$). Já para a Figura 33, consideramos a primeira região (Região I') regida pelo intervalo do espectro em torno de 550-670 nm contendo as transições do Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,3}$) e, conseqüentemente, a segunda região (Região II') é delimitada no intervalo de 685-800 nm constituída pelas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ e ${}^2\text{E}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, atribuídas aos íons Eu^{3+} e Cr^{3+} , respectivamente. Em seguida, realizamos o cálculo da área de forma integral para cada região de emissão (A_{int}), os quais se fazem presente na Tabela 15.

Tabela 15: Cálculo da integral da área dos máximos de absorção (A_{int}) em função da concentração do dopante európio na estrutura LiAl_5O_8 , obtidos através das pelas Figura 29 (Região I e Região II) e Figura 33 (Região I e Região II).

$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$	$\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$	
	$A_{\text{int}} [\text{u.a} \cdot \text{nm}]$		$A_{\text{int}} [\text{u.a} \cdot \text{nm}]$	
	Região I	Região II	Região I'	Região II'
X=0,01	65631,01	41636,59	2747,13	7125,44
X=0,02	120274,31	71911,40	3114,80	5181,01
X=0,03	142389,40	44553,85	13190,49	3469,17
X=0,04	101498,32	101743,34	8074,74	3426,48
X=0,05	99529,36	252757,10	6395,82	3412,66

De acordo com a Tabela 15, verifica-se que os comportamentos nos valores do A_{int} tanto da Região I quanto da Região I' são similares apontando inicialmente um aumento nas

condições de 1 a 3% de concentração de európio e em seguida uma redução nos seus valores no intervalo de 4 a 5% de dopagem, em que relacionamos este comportamento ao *quenching* da luminescência, como já relatado.

Por outro lado, os valores descritos pela Região II e Região II' quando comparados de forma geral, indicam comportamentos assimétricos, enquanto a Região II expressa um aumento nos valores do A_{int} ocasionado pela intensificação dos processos radiativos atribuídos a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ do íon Fe^{3+} , a Região II' indica a redução da mesma grandeza devido à diminuição da intensidade relativa à transição ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ típica do íon contaminante Cr^{3+} . Acreditamos que estes comportamentos podem ser justificados pelas variações na distribuição dos íons dopante e contaminantes na estrutura $LiAl_5O_8$, atribuído ao aumento da concentração do európio na matriz hospedeira, o que pode otimizar ou reduzir os processos interativos envolvendo os íons $Eu^{3+} - Cr^{3+} - Fe^{3+}$. Isso induz uma abordagem sobre os possíveis mecanismos de transferência de energia entre o íon dopante com os íons contaminantes.

Sendo assim, para o desenvolvimento dos possíveis mecanismos de transferência de energia entre os íons $Eu^{3+} - Cr^{3+} - Fe^{3+}$. Foram levados em consideração dois aspectos. O primeiro, ao considerarmos a coexistência dos íons Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} na mesma estrutura cristalina, ocupando sítios com posições relativamente próximas uns dos outros. Por exemplo, propomos pela configuração descrita na Figura 35 que as distâncias mínimas entre os íons Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} quando presentes na estrutura $LiAl_5O_8$, possuem estimativas para configuração $Eu^{3+} - Fe^{3+}$ igual a 2,76 Å e para o conjunto $Eu^{3+} - Cr^{3+}$ o valor de 3,23 Å.

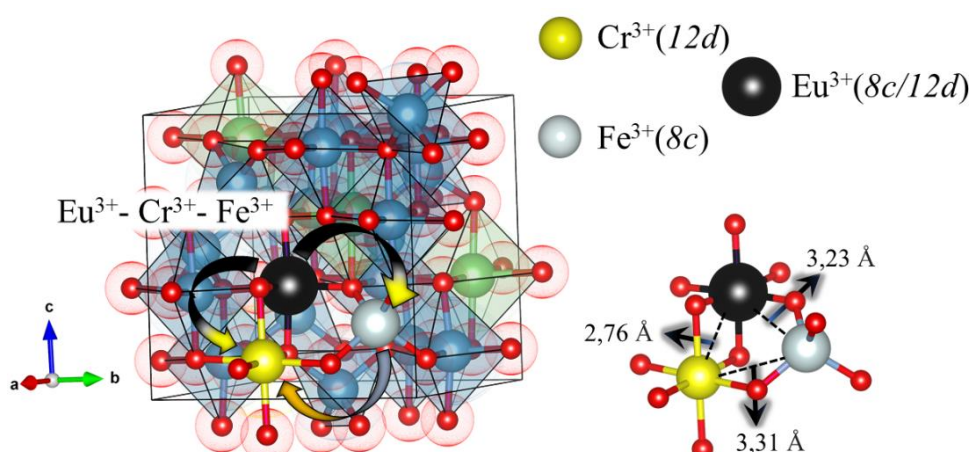


Figura 35: Estrutura $LiAl_5O_8$, com os sítios $8c$ e $12d$ de alumínio sendo ocupados pelo íon dopante Eu^{3+} ou pelos íons contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+} , bem como a representação da molécula constituída pelos íons Eu^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} .

O segundo aspecto considerado, assume que tanto o íon dopante quanto os íons contaminantes são influenciados por um campo cristalino de intensidade capaz de promover o relaxamento da regra de seleção de *Laporte*, promovendo o surgimento de subníveis eletrônicos com energias bem definidas (características de cada íon), os quais se sobrepõem ocasionando uma mistura de estados eletrônicos. Logo, acreditamos que os íons trivalentes európio, cromo e ferro, podem interagir em conjunto ($\text{Eu}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$), devido à hibridização de seus estados eletrônicos o que explicaria a coexistência das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0, 1, 2, 3 \text{ e } 4}$, $^4\text{T}_{1\text{g}}(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1\text{g}}(^6\text{S})$ e $^2\text{E}_{1\text{g}} \rightarrow ^4\text{A}_{2\text{g}}$ no mesmo espectro de emissão conforme indica a Figura 29 ($\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$). Ou de uma forma mais simples, $\text{Eu}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$, como foi verificado na Figura 33 ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) em que constatamos apenas as transições *f-f* do íon Eu^{3+} e a transição $^2\text{E}_{1\text{g}} \rightarrow ^4\text{A}_{2\text{g}}$ do Cr^{3+} .

Vale ressaltar que a Figura 35, foi desenvolvida com base no estudo de *Famery et al.* [73] e nos argumentos presentes na página 73 (onde foram apontados os possíveis sítios ocupados pelos íons contaminantes, indicando suas respectivas simetrias e valor mínimo da distância entre os íons contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+}) e nos resultados de EXAFS presente no subtópico 4.1.2 Espectroscopia de Absorção de raios X: Borda L_{III} do íon Európio (onde estimamos os sítios Al1-8c e Al3-12d como as coordenadas mais prováveis para a incorporação do íon dopante Eu^{3+}).

4.2.2.3 Transferência de energia: Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+}

Portanto, levando em conta todos estes aspectos, juntamente com a correlação dos valores referentes aos máximos de absorção e emissão obtidos a partir dos espectros fotoluminescentes (Figura 20, Figura 21, Figura 22, Figura 23, Figura 26, Figura 29 e Figura 33), com os diagramas de níveis eletrônicos previstos pelo diagrama de *Tanabe-Sugano* [109] e pelo estudo proposto por *Gorller-Walrand et al.* [120], foram elaboradas algumas possibilidades de mecanismos envolvendo processos de excitação simultânea (ES) e transferência de energia (TE) entre os íons $\text{Eu}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$, os quais são ilustrados pela Figura 36.

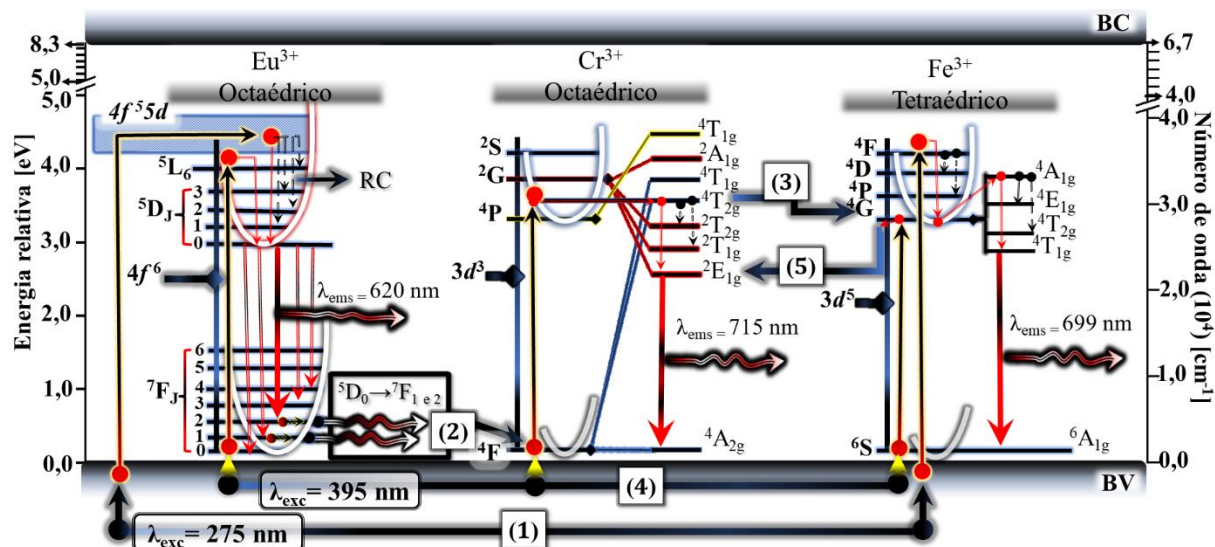


Figura 36: Diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} e seus possíveis processos de excitação simultânea e transferência de energia de transferência de energia, sendo (1), (2), (3), (4) e (5) as representações dos possíveis processos interativos entre o íon dopante com os íons contaminantes incorporados no LiAl_5O_8 . Já o termo RC indica as transições não-radiativas.

De acordo com a Figura 36 temos cinco possíveis processos relativos às interações dos íons Eu^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , sendo eles:

- (1) - ES entre Eu^{3+} - Fe^{3+} : Caracterizado pela excitação direta tanto do íon Eu^{3+} quanto do íon Fe^{3+} , isso porque nessas condições utiliza-se o λ_{exc} referente à transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, com máxima absorção em 275 nm ($\sim 4,51$ eV ou $3,63 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), valor este, bem próximo do observado para o máximo de absorção da transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ($\sim 4,59$ eV ou $3,70 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Isso possibilita a excitação de elétrons de maneira simultânea devido ao processo de transferência de carga entre a vizinhança (oxigênio) e o íon ativador, onde um ou mais elétrons são transferidos do íon vizinho O^{2-} ($2p$) para o íon Eu^{3+} ($4f^6$) ou para o íon Fe^{3+} ($3d^5$), tornado tanto o Eu^{3+} quanto o Fe^{3+} com seus estados de maiores energia, excitados. Em seguida, para ambos os casos, os elétrons realizam transições não-radiativas até os estados excitados de menor energia, sendo eles $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) e $^4\text{T}_{1g}$ (Fe^{3+}). Posteriormente, os elétrons decaem de forma radiativa para os seus respectivos estados fundamentais emitindo fótons de energia na região do visível, caracterizados pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3 \text{ e } 4}$ (sendo a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, com maior intensidade de emissão centrada em 620 nm) e $^4\text{T}_{1g}(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_{1g}(^6\text{S})$ (699 nm), conforme observado nos espectros fotoluminescentes contidos na Figura 29. Ainda pela Figura 29, nota-se indícios da

transição ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (715 nm) o que caracteriza a sensibilização do íon Cr^{3+} mesmo não apresentando máximo de absorção no valor de 275 nm como o verificado na Figura 21, o que nos leva a sugerir o mecanismo de transferência de energia (2).

- (2) - TE entre Eu^{3+} - Cr^{3+} : Considerando os mesmos mecanismos de excitação e emissão do íon Eu^{3+} descritos pelo mecanismo (1), acreditamos que os fótons de energias atribuídos às transições radiativas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e 2 sejam em parte absorvidos pelo íon Cr^{3+} , isso porque o cromo trivalente contém um máximo de absorção na mesma região energética das emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e 2. Assim, a ocorrência deste mecanismo está baseada pelo que foi identificado nos espectros de excitação do $LiAl_5O_8$ puro e dopado com cromo (Figura 21), onde verificou uma banda larga de absorção compreendida no intervalo espectroscópico de 464-650 nm ($\sim 1,90$ - $2,67$ eV ou $1,54 \times 10^4$ - $2,22 \times 10^4$ cm^{-1}) atribuída a transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ típica do Cr^{3+} , e conforme os espectros de emissão do $LiAl_5O_8$ dopado com európio contidos na Figura 31, onde foram observadas as emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ na forma de três picos com máximos de emissão em 577 ($\sim 2,14$ eV ou $1,73 \times 10^4$ cm^{-1}), 588 ($\sim 2,11$ eV ou $1,70 \times 10^4$ cm^{-1}) e 602 nm ($\sim 2,06$ eV ou $1,66 \times 10^4$ cm^{-1}). Além disso, deve-se considerar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a qual apresenta máxima emissão em 620 nm ($\sim 2,00$ eV ou $1,61 \times 10^4$ cm^{-1}), de acordo com a Figura 29. Logo, acreditamos que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e 2 do íon Eu^{3+} sejam capazes de sensibilizar os elétrons do estado fundamental ${}^4A_{2g}$ para o estado excitado ${}^4T_{2g}({}^4F)$ do íon do Cr^{3+} , os quais, em seguida, relaxam por transições não radioativa até o estado excitado de menor energia ${}^2E_{1g}$ e por fim decaem retornando para o estado fundamental do Cr^{3+} pela transição ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (715 nm).
- (3) - TE entre Cr^{3+} - Fe^{3+} - Eu^{3+} : Acreditamos também, que devido a hibridização dos estados eletrônicos entre os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , um quantitativo dos elétrons sensibilizados do estado fundamental ${}^4A_{2g}$ do Cr^{3+} , de acordo com o proposto no mecanismo (2), relaxam do estado excitado ${}^4T_{2g}({}^4F)$ deste íon para o estado excitado ${}^2A_{1g}({}^4G)$ do Fe^{3+} . Após isso, os elétrons decaem de forma não-radiativa para o estado excitado de menor energia do íon ferro trivalente (${}^4T_{1g}$) e consecutivamente para o estado fundamental de forma radiativa emitindo fótons de energia na região do visível descrito pela transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$. Com isso, propomos que o íon Fe^{3+} pode ser sensibilizado tanto pela excitação direta ao utilizarmos o λ_{exc} igual

a 275 nm através do mecanismo de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ quanto pela migração eletrônica entre os estados excitados ${}^4T_{2g}({}^4F)$ e ${}^2A_{1g}({}^4G)$ do Fe^{3+} , tornando a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ com alta probabilidade de ocorrer, o que explicaria a sua considerável intensidade de emissão conforme mostram os espectros presentes na Figura 29. Além disso, nota-se também pela Figura 29 de forma qualitativa e quantitativamente pela Tabela 15 (através da Região II) que à medida que se realiza o aumento da concentração de európio na estrutura $LiAl_5O_8$ a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ torna-se cada vez mais intensa. À vista disso, propomos como justificativa que o aumento populacional do Eu^{3+} na matriz hospedeira eleva a possibilidade de ocorrer processos interativos entre os íons Eu^{3+} - Cr^{3+} , induzindo a ocorrência do processo de transferência (2) o que amplifica o mecanismo (3). Portanto, proporciona maiores absorções de fótons provenientes das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e 2 do íon Eu^{3+} pelo íon Cr^{3+} , conseqüentemente um percentual maior de elétrons são transferidos entre os estados híbridos do Fe^{3+} e Cr^{3+} , acarretando no aumento da intensidade da transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$. Uma outra possibilidade, seria a formação da fase $EuAlO_3$, bem como o seu aumento gradativo conforme realiza-se o aumento da concentração de európio na matriz, que por sua vez, segundo *Hirata G. A. et al.* [121] induz a existência e estabilização do európio no seu estado divalente (Eu^{2+}) o que de fato é verificado no presente estudo através dos gráficos das derivadas do espectro de XANES (Figura 13). Tais fatores, reduzem gradativamente o percentual de íons európio trivalente no sólido cristalino fazendo com que a energia de excitação (275 nm ~ 4,51 eV) seja absorvida em maiores proporções pelo íon contaminante Fe^{3+} , já que o íon Eu^{2+} apresenta máximo de absorção localizado em uma outra região espectral, o que elevaria os processos radiativos do tipo ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$.

- (4) - SE entre Eu^{3+} - Fe^{3+} - Cr^{3+} : O mecanismo de transferência de energia (4) é fundamentado pelo fato dos íons contaminantes Fe^{3+} e Cr^{3+} , apresentarem em seus espectros de excitação sinais de absorção na mesma região fotoluminescente do íon dopante Eu^{3+} . Ou seja, de acordo com os espectros de excitação presentes nas Figura 20 e Figura 21 os máximos de absorção descritos pelas transições ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$ (Fe^{3+}) e ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ (Cr^{3+}) apresentam regiões de excitação nos intervalos espectrais de 372-403 nm (~3,07-3,33 eV) e 357-452 nm (~2,74-3,47

eV), respectivamente. Com isso, quando utilizado o λ_{exc} referente ao máximo de absorção da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (Eu^{3+}) de valor igual 395 nm ($\sim 3,14$ eV), torna-se possível promover não só a sensibilização do íon dopante európio, como também a excitação dos íons contaminantes ferro e cromo pelas transições ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$ (Fe^{3+}) e ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ (Cr^{3+}). Sendo assim, acreditamos que nessas condições a interação da energia de excitação (395 nm $\sim 3,14$ eV) com a matéria, proporcione a sensibilização direta e de forma simultânea dos elétrons existentes nos estados eletrônicos de menor energia característicos dos orbitais $4f^6$ (Eu^{3+} , exclusivamente do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ para o subnível de ${}^5\text{L}_6$), $3d^5$ (Fe^{3+} , especificamente do subnível ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ para o estado excitado ${}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$) e $3d^3$ (Cr^{3+} , especialmente do subnível ${}^4\text{A}_{2g}$ para o estado excitado ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$). Seguidamente relaxam de forma não-radiativa, por processos de relaxação cruzada, até os estados excitados de menor energia descritos pelos subníveis ${}^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}), ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$ (Fe^{3+}) e ${}^2\text{E}_{1g}$ (Cr^{3+}), os quais decaem para os seus respectivos estados fundamentais emitindo fótons de energia com comprimento de ondas características. No entanto, mediante os espectros presentes na Figura 33 a transição ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ atribuída ao íon Fe^{3+} não é verificada em nenhuma das amostras, encontrando-se em desacordo com o previsto neste mecanismo. Assim, acreditamos que isso ocorra em decorrência de dois aspectos: o primeiro devido à baixa intensidade da excitação ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}({}^4\text{G})$ caracterizada pela absorção do ferro trivalente como já relatamos nas páginas 69 e 70 ao interpretarmos a Figura 21, especificamente para o espectro de excitação do LiAl_5O_8 puro; o segundo aspecto é baseado nos processos interativos limitados apenas entre os íons contaminantes, ou seja, relacionado aos processos de transferências de energia entre o Fe^{3+} - Cr^{3+} , os quais serão apresentados no próximo mecanismo de transferência de energia.

- (5) - TE entre Eu^{3+} - Fe^{3+} - Cr^{3+} : Esse mecanismo foi previamente descrito na página 75 pelo processo de transferência de energia (2*). Contudo, o mecanismo (2*) não leva em consideração a coexistência do íon dopante (Eu^{3+}) com os íons contaminantes (Fe^{3+} e Cr^{3+}). Assim como, no mecanismo (2*) sugere apenas a redução da intensidade de emissão da transição ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ do Fe^{3+} (Figura 22), e não a sua extinção (Figura 33) conforme descrito no mecanismo (4) e enfatizado no presente mecanismo. Dessa forma, acreditamos que a *inexistência* da transição

${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ no espectros contidos na Figura 33, deve-se a inserção do íon Eu^{3+} no LiAl_5O_8 e, com isso, a energia de excitação que antes era dividida somente entre os íons Cr^{3+} - Fe^{3+} (como sugere o mecanismo (2*)) passa a ter outro concorrente o “íon európio”, o qual é capaz de absorver em sua grande parte a energia de excitação. Isso porque, o λ_{exc} utilizado é relativo ao máximo de absorção da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do Eu^{3+} , além de disso, o európio se apresenta em maiores proporções no sólido em relação aos íons contaminantes (de acordo com a Tabela 4 (descrição dos reagentes)). Logo, espera-se que dentre os íons ativadores Eu^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , o íon dopante európio absorva um percentual maior de energia, tornando os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} com baixa sensibilização eletrônica. Também supomos que caso o íon Fe^{3+} seja sensibilizado, os elétrons previamente excitados em seu estado ${}^4T_{1g}({}^4G)$ migram para o subnível ${}^2E_{1g}$ do Cr^{3+} (como aponta o mecanismo de transferência de energia (2*)) tornando a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ com baixa possibilidade de ocorrer. Explicando assim, a supressão dos efeitos radiativos do íon Fe^{3+} para as condições de excitação verificadas na Figura 33. Por fim, propomos que o motivo pelo qual a transição do ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ do íon Cr^{3+} dispor de intensidade de emissão bastante considerável (Figura 33), mesmo apresentando-se com baixo percentual de concentração no sólido, deve-se por três fatores: o primeiro atribuído a possível transferência de energia advinda do Fe^{3+} ; o segundo devido a sua capacidade de ser sensibilizado em 395 nm através do máximo de absorção ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ (Figura 33); e o terceiro da sua eficácia na absorção da energia relativa às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1 \text{ e } 2}$ do íon Eu^{3+} (conforme o mecanismo (2)).

Ainda, com base nos mecanismos descritos justificamos também a inversão da intensidade de emissão entre as transições $d-d$ do íon Cr^{3+} e $f-f$ do Eu^{3+} observadas qualitativamente pela Figura 33 e quantitativamente na Tabela 15 (através da Região I' e Região II'). De acordo com esses resultados, enquanto as transições $f-f$ do Eu^{3+} expressam um aumento linear da intensidade de emissão a transição $d-d$ do íon Cr^{3+} sofre uma redução gradativa à medida que se realiza o aumento da concentração de dopante no material hospedeiro. Acreditamos que por causa do aumento do íon európio na estrutura cristalina maior é o quantitativo de energia absorvido pelo mesmo, desfavorecendo assim, a sensibilização do íon cromo trivalente. Isso tomando como proposta o mecanismo (4) e (5).

Além disso, levamos em consideração o fato de que o íon Cr^{3+} se estabilize no sítio Al3

(conforme estabelecido na página 69) a mesma coordenada definida para a incorporação do íon Eu^{3+} no LiAl_5O_8 (como exposto na página 32). Logo, é factível assumir que os íons Cr^{3+} e Eu^{3+} pleiteiem a mesma simetria $12d$ ($\text{Al}3$) do material hospedeiro e com isso o íon Cr^{3+} seja o maior desfavorecido, tendo como consequência a sua redução (ocupando a simetria $12d$) no sólido cristalino. Dessa forma, associamos essa consequência como sendo umas das possíveis causas que justifique a atenuação da intensidade fotoluminescente observada para transição ${}^2\text{E}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ à medida que se realiza o aumento da concentração de európio no LiAl_5O_8 .

4.2.2.4 Diagramas de cromaticidade

Outra informação obtida a partir dos espectros de emissão adquiridos para a amostra pura e dopadas com európio quando monitoradas em 275 nm (Figura 29) e 395 nm (Figura 33), foram os diagramas de cromaticidade (presente na Figura 37) os quais apresentam de maneira quantitativa através das coordenadas de cromaticidade $x;y$ (Tabela 16) a emissão predominante dos compostos produzidos no presente trabalho após serem sensibilizados.

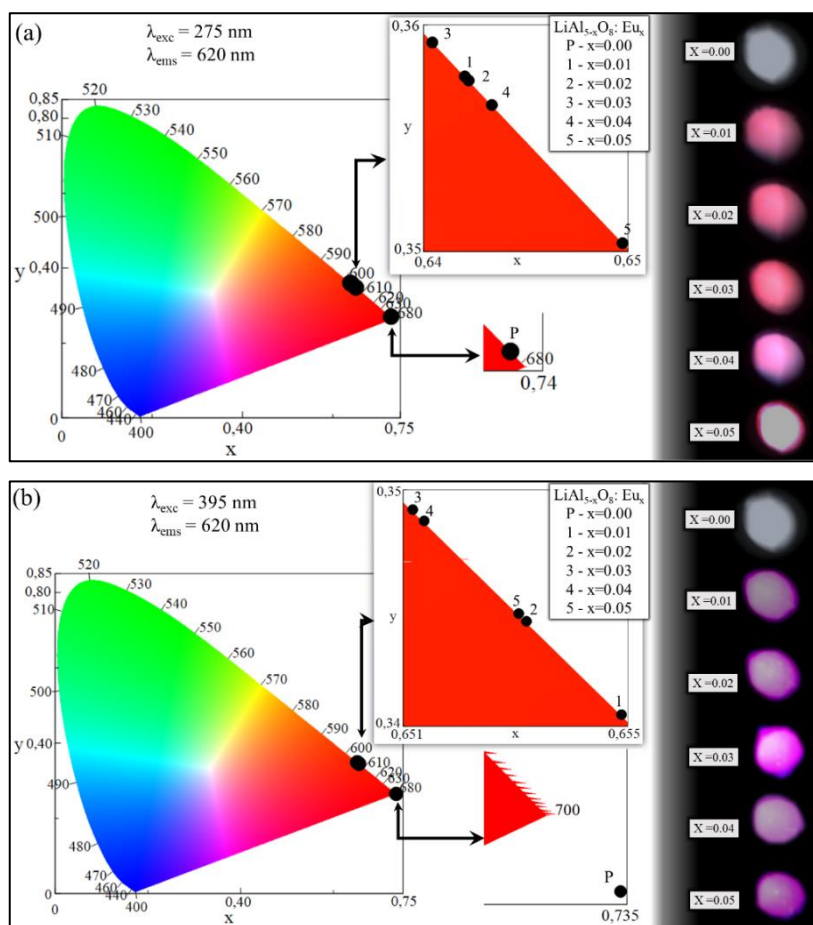


Figura 37: Diagrama de cromaticidade e imagens reais obtidas para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), quando monitoradas em 275 nm (a) e 395 nm (b).

Em outras palavras, os diagramas presentes na Figura 37 expressa a cor integral de emissão (ou comprimentos de onda médio integrado (λ_{int})) do fósforo em questão quando excitado em diferentes energias. O que torna, o diagrama de cromaticidade uma ferramenta de grande importância em estudos ópticos, com capacidade de converter as distribuições de comprimento de onda, as quais, caracterizam os máximos de emissão presentes nos espectros fotoluminescentes em cores fisiologicamente percebidas na visão humana. Ainda, segundo a Comissão Internacional de Iluminação (em inglês, *Commission Internationale de l'Eclairage*), conhecida como CIE, as cores com tonalidades avermelhadas são delimitadas ao intervalo de 600 (laranja) – 720 (vermelho muito profundo) nm do espectro visível, o que representa em termos das x ; y aos respectivos valores $\sim 0,6401$; $0,3594 - 0,7346$; $0,2653$ [122].

Tabela 16: Coordenadas de cromaticidade (x ; y) e comprimento de onda médio integrado (λ_{int}), extraídas a partir dos diagramas de cromaticidade (Figura 37 (a) e (b)).

LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x	$\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$		
	x	y	λ_{int} [nm]	x	y	λ_{int} [nm]
x=0,00	0,7293	0,2707	657,87	0,7346	0,2653	712,01
x=0,01	0,6414	0,3583	603,29	0,6551	0,3446	606,84
x=0,02	0,3583	0,3585	603,23	0,6533	0,3464	606,34
x=0,03	0,6390	0,3606	602,73	0,6511	0,3486	605,74
x=0,04	0,6429	0,3568	605,65	0,3484	0,4432	605,80
x=0,05	0,6512	0,3484	605,79	0,6531	0,3464	606,30

Portanto, ao correlacionarmos as informações contidas na Figura 37 e Tabela 16 com as definições propostas pela CIE, determinamos que os materiais produzidos no presente estudo se apresentam em extrema concordância com o apresentado em diversos estudos presentes na literatura [10,16,20,25]. Os quais, definem que a utilização do íon Eu³⁺ como dopante em sólidos inorgânicos cristalinos com baixa ou nenhuma atividade ótica, produzam uma intensa fotoluminescência na cor laranja ou laranja avermelhado (600-617 nm) após sua sensibilização com radiações no ultravioleta próximo.

Contudo, como já relatado nas páginas 68-76, a matriz hospedeira apresenta sinais

fotoluminescentes quando exposta em 275 nm e 395 nm, associadas aos contaminantes ferro e cromo, os quais proporcionam emissões na região do vermelho atribuídas às transições $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ (centrada em 699 nm) e $^2E_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ (centrada em 715 nm), respectivamente. Dessa forma, conforme é verificado pela Figura 37 e Tabela 16, o $LiAl_5O_8$ puro dispõe de emissões com tonalidades na região do hiper vermelho ($\lambda_{int} \sim 657,87$ nm), quando excitado em 275 nm. E na faixa do vermelho muito profundo ($\lambda_{int} \sim 712,01$ nm), logo que sensibilizado em 395 nm. Também relatamos anteriormente, que as respostas fotoluminescentes atribuídas aos íons contaminantes sofrem mudanças conforme a dopagem do $LiAl_5O_8$ com európio (Figura 26 e Figura 33), especificamente, em termos da intensidade de emissão.

Diante disso, acreditamos que a coexistência de processos radiativos envolvendo os íons Eu^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} para o mesmo espectro fotoluminescente, somadas as variações espectrais ocasionadas pelo aumento da concentração do dopante no sólido cristalino. Sejam as principais causas das variações nas coordenadas x,y , assim, modificando a cor final do fósforo estabelecida pela grandeza λ_{int} . Dessarte, consideramos que quanto maior for a intensidade de emissão envolvendo os processos radiativos oriundos do íon Eu^{3+} ($f-f$) em relação às transições características atribuídas aos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} ($d-d$), maior será a mudança das coordenadas cromática para cores características do laranja-vermelho claro.

O mesmo raciocínio é aplicável para quando as transições $d-d$ sofrem aumento ou redução na intensidade de emissão, para a primeira sugestão acredita-se as coordenadas x,y tendem a se deslocarem para regiões cromáticas de tonalidade do vermelho mais profundo, reduzindo a intensidade do brilho da cor vermelha, já a segunda induz a maiores possibilidades de as emissões acontecerem no intervalo cromático de cor laranja-vermelho pelo fato da concomitância das transições $f-f$ no mesmo espectro.

Isso de fato se concretiza ao realizarmos um estudo comparativo entre os espectros de emissão presentes nas Figura 29, Figura 33 com seus respectivos diagramas de cromaticidade Figura 37 (a) e (b), sendo possível elaborar os seguintes argumentos:

- 1º - Conforme o diagrama de cromaticidade contido na Figura 37 (a), verifica-se de forma geral um deslocamento dos valores x,y para o vermelho mais profundo à medida que se realiza o aumento da concentração do dopante no $LiAl_5O_8$, comportamento este atrelado a ampliação das emissões $d-d$ conforme é verificado na Figura 29 para o mesmo percentual de concentração de dopante.

- 2° - Já as informações descritas pelo diagrama de cromaticidade presente na Figura 37 (b), apontam o deslocamento das coordenadas $x;y$ para a região cromática de cor laranja-avermelhado conforme o aumento da concentração do európio na matriz hospedeira, se portanto conforme o esperado já que pela Figura 33 se verifica a redução da intensidade da transição $d-d$ no mesmo intervalo de concentração do dopante.
- 3° - Também acreditamos que o fato da amostra dopada com 3 % de európio apresentar o maior deslocamento das coordenadas $x;y$ e sempre tendendo para a cor laranja-avermelhada claro, tanto quando excitado em 275 nm quanto em 395 nm, deve-se ao fato de que nessa concentração se tem o maior índice de emissão nas transições $f-f$ e a menor emissão nos processos radiativos $d-d$, em relação aos outros percentuais de concentração utilizados, conforme é observado nas Figura 29 e Figura 33.

Como resultado prático de todos as abordagens experimentais desenvolvidas até o momento, sendo elas resultantes das análises dos espectros fotoluminescente (Figura 26, Figura 29 e Figura 33), temos pelo *insert* presentes na Figura 37 (a) e (b), as representações reais das emissões dos fósforos $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), quando sensibilizados em 275 nm e 395 nm. De acordo com estes resultados, verifica que todos os fósforos desenvolvidos apresentam emissões na região do visível com visibilidade de cor laranja com tendência para o vermelho claro quando expostos a radiações do UV-próximo, estando em plena concordância com os resultados apresentados nos diagramas de cromaticidade (Figura 37 (a) e (b)), exceto a amostra pura. Contudo, observa-se qualitativamente que as suas tonalidades e intensidade do brilho descrevem mudanças à medida que aumenta a concentração do dopante, bem como quando se utilizam comprimentos de ondas de excitação diferentes, o que de fato já era esperado, sendo justificada pelos argumentos 1°, 2° e 3°, elaborados para o diagrama de cromaticidade (página 103).

Coincidentemente, nota-se pelas imagens reais e pelos espectros de emissão fotoluminescente (Figura 29), que as amostras dopadas no intervalo de 1 % a 3 % quando sensibilizadas em 275 nm, expressam qualitativamente, um aumento gradativo do brilho até atingir a condição de maior brilho (em 3%), o que faz todo sentido já que a intensidade do brilho reflete diretamente na intensidade de emissão do fósforo, ou seja, quanto maior a intensidade

das transições radiativas maior será o brilho. Da mesma forma, atribuímos a redução da intensidade do brilho emitido pelas amostras 4 a 5 % como sendo consequência da diminuição dos máximos de emissão $f-f$ atribuído ao *quenching* da luminescência.

Por outro lado, para quando as mesmas amostras são excitadas em 395 nm as imagens reais coletadas apresentam claramente uma influência da radiação de excitação descrevendo uma mistura das tonalidades roxo profundo (395 nm) com o laranja-vermelha claro, o que dificulta uma interpretação das imagens reais obtidas. Vale ressaltar que os resultados obtidos para os espectros fotoluminescentes em 395 nm (Figura 33), bem como seus respectivos diagramas de cromaticidades não apresentam influências da radiação de excitação (395 nm) conforme é visto nas imagens reais (Figura 37 (a) e (b)), já que para essas análises o equipamento espectrofluorímetros apresenta-se com filtro de absorção capaz de extinguir esses tipos de interferência.

Ainda mais, pela Figura 37 (a) e (b) verifica-se que o LiAl_5O_8 puro apresenta quando excitado em 275 nm pequeno resquício de emissão na faixa do hiper vermelho ($\lambda_{\text{int}} \sim 657,87$ nm), contudo, com baixa resolução e intensidade de brilho devido à pouca intensidade de emissão da transição ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$ típica do íon Fe^{3+} , conforme apresenta a Figura 29. Já para quando é sensibilizado em 395 nm não é observado nenhum resquício de tonalidade, estando em acordo com os resultados obtidos mediante o diagrama de cromaticidade (Figura 37 (b) e Tabela 16) indicando que nessa condição o material apresenta tonalidade no vermelho muito profundo ($\lambda_{\text{int}} \sim 712,01$ nm) dispondo com baixo brilho de emissão.

Por fim, reforçamos que todas as interpretações impostas a respeito da Figura 37 (a) e (b) (*insert*), possuem caráter puramente qualitativo mediante a comparações visuais.

4.2.2.5 Medida de tempo de vida útil

Outra análise de grande relevância em estudos ópticos é o tempo de vida útil (τ) no qual o fósforo permanece emitindo luz após cessar a radiação de excitação, ou seja, o tempo (t) necessário para que a população de elétrons sensibilizados se estabilize mediante a processos não radiativos em seus respectivos estados excitados de menor energia e, continuamente, decaem por meio de transições radiativas para o nível fundamental, assim, promovendo a emissão de um fóton de energia (intensidade fotoluminescente) característico. As medidas de tempo de vida descritas no presente estudo, foram obtidas mediante a sensibilização em 275 nm ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) e 395 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), por um período de exposição constante ($\tau_{\text{exc}} = 13,3$ ms) e

mantendo para ambos os casos o valor de 620 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) como sendo o comprimento de onda de emissão.

Conceitualmente o τ na maioria dos sólidos cristalinos dopados com Eu^{3+} tem relação direta com a intensidade de emissão, a qual diminui exponencialmente em relação ao tempo [6,11,107,123–125], na forma:

$$I_{(t)} = \sum_i A_i \cdot \exp(-t/\tau_i) \quad (10)$$

em que:

$I_{(t)}$: Intensidade de emissão em função do tempo;

A_i (ou I_i): Amplitude da função exponencial (Intensidade de emissão inicial);

τ_1 : Constante de tempo de vida.

Portanto, iniciaremos as análises de tempo de vida útil levando em consideração as condições de ajustes exponenciais, que melhor descrevem as medidas experimentais presentes nas Figura 38 e Figura 39. Isso porque, há estudos na literatura que deduzem o declínio da intensidade de emissão pode ser, muita das vezes, adequados a uma função exponencial de primeira ordem ($i=1$) [6,11,107,123–125], reduzindo a equação (10) à sua forma mais simples:

$$I_{(t)} = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) \quad (11)$$

Como também existem vários relatos que sugerem ajustes exponenciais de segunda ordem ($i=2$) ou mais, o que depende das propriedades do fósforo, inclusive, muitas das vezes são atreladas aos efeitos da concentração do dopante no sólido cristalino [6,11,107,123–125]. Nesse caso, um modelo expandido da equação (10) pode ser empregado para atingir um ajuste estável para o declínio medido.

$$I_{(t)} = I_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + I_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (12)$$

em que:

A_1 : Amplitude da função exponencial primária;

A_2 : Amplitude da função exponencial secundária;

τ_1 : Constante de tempo de vida referente ao primeiro processo de decaimento;

τ_2 : Constante de tempo de vida referente ao segundo processo de decaimento.

Como resultado foram obtidos os ajustes exponenciais, os quais integram respectivamente os gráficos constituídos pela Figura 38 e Figura 39. Deste modo, sob uma perspectiva generalizada dos ajustes, estabelecemos tanto qualitativamente através dos excelentes sobreposição entre as curvas de decaimentos obtidas experimentalmente e as curvas caracterizadas pelas equações (11) e (12), quanto quantitativamente mediante os fatores de qualidade de ajuste (R^2) serem relativamente próximos à 1,00 ($\sim 0,99$), que os resultados experimentais obtidos apresentam boa concordância com modelo matemático previsto pela equação (10) e, conseqüentemente, indicam estimativas confiáveis para a grandeza tempo de vida útil.

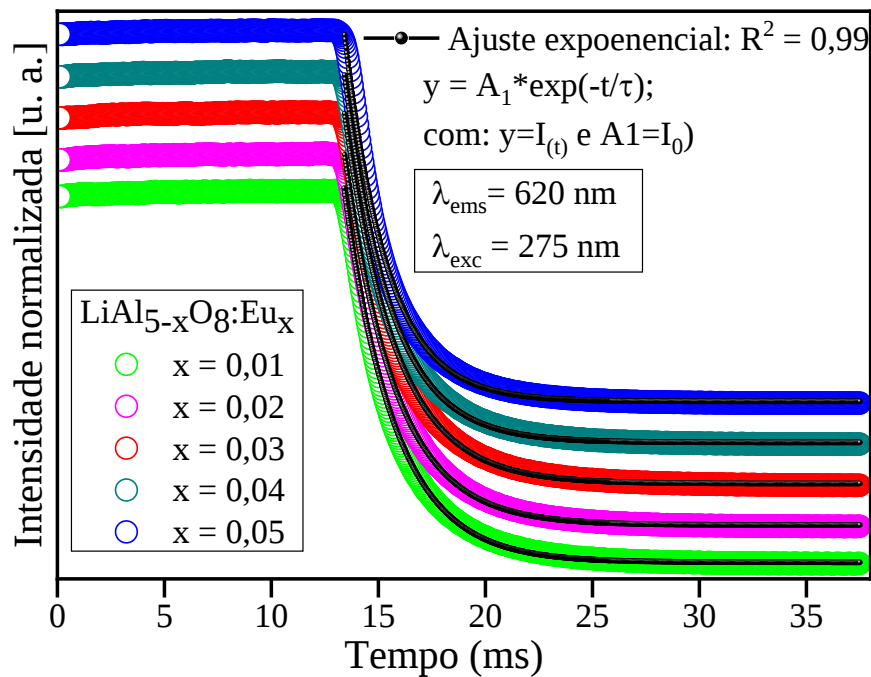


Figura 38: Ajustes entre as curvas de decaimento da intensidade luminescente em função do tempo, obtidas para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).

De acordo com os ajustes presentes na Figura 38, é possível afirmar que todas as amostras dopadas com európio quando excitadas em 275 nm apresentam curvas com declínio da intensidade muito próximas ao de uma função exponencial de primeira ordem (equação (11)), fornecendo assim, de forma direta os valores da τ presentes na Tabela 17.

Tabela 17: Tempo de vida (τ), obtidos a partir dos ajustes presentes nas Figura 38.

LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x	$\lambda_{\text{exc}} = 275 \text{ nm}$
	$\tau_1 [\text{ms}]$
x=0,01	$2,363 \pm 0,008$
x=0,02	$2,367 \pm 0,005$
x=0,03	$2,369 \pm 0,006$
x=0,04	$2,158 \pm 0,007$
x=0,05	$1,984 \pm 0,007$

Contudo como já relatado as curvas de decaimento podem ser caracterizadas por funções exponenciais de uma ou mais ordem, o que de fato se confirma ao realizarmos os ajustes das medidas experimentais presentes na Figura 39. Ou seja, verifica-se que, quando o mesmo grupo de amostra ao serem sensibilizadas em 395 nm, a curva de decaimento da intensidade de emissão possuem perfil de uma exponencial de segunda ordem (equação (12)). Segundo a literatura, o principal aspecto que caracteriza a verificação de ajustes deste tipo, deve-se à estabilização do íon ativador em simetrias relativamente diferentes [51,107].

Sendo assim, acreditamos que o fato das curvas de decaimentos obtidas mediante a excitação das amostras com 275 nm (Figura 38), terem perfil melhor ajustado por uma equação exponencial de primeira ordem, seja atribuído a sensibilização dos íons Eu³⁺, em sua grande parte, em um único tipo de simetria ou para grupos de simetrias com configuração, aproximadamente, semelhantes entre si, neste caso as que constituem a fase principal (LiAl₅O₈).

Por outro lado, para a condição de excitação 395 nm sugerimos que tanto os íons de Eu³⁺ presentes no LiAl₅O₈ quanto os que constituem a fase secundária EuAlO₃ sejam sensibilizados, isso levando em consideração a hipótese de que o limite de solubilidade da matriz hospedeira LiAl₅O₈ aconteça para a condição de dopagem igual a 1 % de európio (presente na 46).

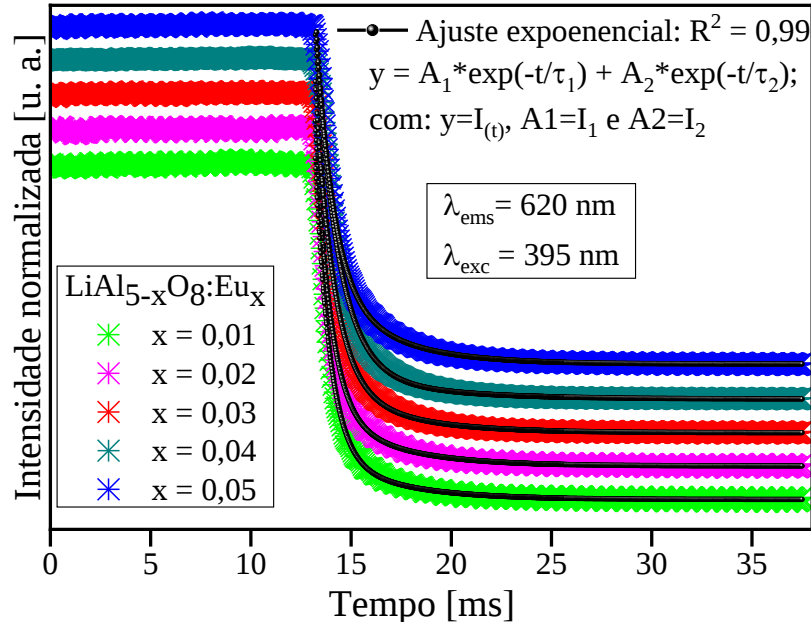


Figura 39: Ajustes entre as curvas de decaimento da intensidade luminescente em função do tempo, obtidas para as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$).

Assim como nos ajustes descritos pela Figura 38, foi possível obtermos os valores da vida útil dos fósforos produzidos quando excitados em 395 nm, porém devido às curvas de decaimento serem do tipo exponencial de segunda ordem temos dois valores de τ possíveis, descritos pelos termos τ_1 e τ_2 conforme determinado pela equação (12).

Sendo necessário uma abordagem da grandeza τ , em termos de um valor médio (τ_m), ao aplicarmos os valores de τ_1 e τ_2 em conjunto com suas respectivas amplitudes A_1 e A_2 , conforme a equação abaixo [107,123]:

$$\tau_m = \frac{A_1 * (\tau_1)^2 + A_2 * (\tau_2)^2}{A_1 * \tau_1 + A_2 * \tau_2} \quad (13)$$

Logo, mediante os ajustes exponenciais realizados (Figura 38 e Figura 39) chegamos aos valores atribuídos a grandeza tempo de vida útil, presentes na Tabela 17 ($1,984 (\pm 0,007) \leq \tau_1 \leq 2,369 (\pm 0,006) \text{ ms}$) e Tabela 18 ($3,043 (\pm 0,10) \leq \tau_m \leq 4,447 (\pm 0,19) \text{ ms}$). Com isso, a partir dessas informações pode-se afirmar que as amostras $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Eu}_x$ (com $0,01 \leq x \leq 0,05$) produzidas, apresentam tanto quando são sensibilizadas em 275 nm quanto excitadas em 395 nm, valores de tempo de vida na escala de microssegundos (ms), estando de acordo com o *Binnemans et. al. 2015* [6]. Além disso, tal escala aponta que os fósforos obtidos possuem emissões de especificidade fosforescente [126].

Tabela 18: Tempo de vida ($\tau_{1, 2}$ e τ_m) e de suas respectivas amplitudes (A_1 e A_2), obtidos a partir dos ajustes exponenciais presentes na Figura 39.

LiAl _{5-x} O ₈ : Eu _x	$\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$				
	τ_1 [ms]	τ_2 [ms]	A_1 [u.a.]	A_2 [u.a.]	τ_m [ms]
x=0,01	0,715	3,325	0,798	0,141	$3,181 \pm 0,17$
x=0,02	0,741	3,678	0,789	0,167	$3,516 \pm 0,18$
x=0,03	1,126	4,55	0,811	0,151	$4,447 \pm 0,19$
x=0,04	0,921	3,55	0,839	0,086	$3,475 \pm 0,19$
x=0,05	0,869	3,22	0,749	0,235	$3,043 \pm 0,10$

Ainda, nota-se claramente alternância nos valores de τ_1 (Tabela 17) e τ_m (Tabela 18) à medida que se realiza o aumento da concentração de európio no LiAl₅O₈. O comportamento está associado às variações de simetria em torno do íon emissor Eu³⁺ promovidos pelo seu aumento no hospedeiro. Além disso, através de uma abordagem comparativa entre as Tabela 17 e Tabela 18, verifica-se para ambas as tabelas que o LiAl₅O₈ quando dopado com 3% e 5 % de európio dispõem respectivamente dos maiores e menores valores associados ao tempo de vida. Fato estes já esperados, isso porque a amostra dopada com 3% de európio apresenta dentre as demais amostras a maior emissão fotoluminescente, conforme verificado nos espectros de emissão presentes na Figura 29 e Figura 33. Em contrapartida, associamos o menor tempo de vida aos efeitos oriundos do limite de solubilidade da matriz hospedeira em relação ao dopante európio, como observado nas análises de refinamento *Rietveld* (Figura 5) a amostra dopada com 5% é que apresenta maior quantitativo da fase secundária EuAlO₃, como já argumentado nas páginas 40 e 80 [18,36–38]. Além do mais, acreditamos que nessa concentração o európio tenha um maior percentual de estabilização em seu estado divalente (Eu²⁺), como verificado nos gráficos das derivadas do espectro de XANES (Figura 13).

Por fim, observa-se na Tabela 17 e Tabela 18 que os tempos de vida útil obtidos para a excitação de 395 nm, apresentam valores superiores em relação aos determinados pela excitação em 275 nm. O que faz todo sentido, de acordo com a revisão literária realizada por *Binnemans et al. 2015* [6], a qual relata diversas propriedades espectrais do íon Eu³⁺ em

inúmeros ambientes químicos, a grandeza tempo de vida útil tem natureza inversamente proporcional a intensidade de emissão fotoluminescente, ou seja, quanto menor o tempo de vida maior a emissividade do complexo Eu^{3+} e, vice-versa. Logo, ao compararmos os espectros de emissão (Figura 29 e Figura 33) com os valores de tempo de vida (Tabela 17 e Tabela 18) fica evidente essa correlação.

4.2.3 Luminescência óptica estimulada por raios X

4.2.3.1 Espectros de XEOL

Como verificado nas análises de XANES (página 53) o LiAl_5O_8 quando dopado com európio apresenta um máximo de absorção em torno de 6982 eV, sendo atribuída à transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ [97–99]. Sabendo disso, realizamos também a exposição dos compostos produzidos ($\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$)) às radiações consideradas de grande energia compreendidas na região dos raios X duros (3,5 a 17 keV), especificamente, para o intervalo de energia próximo a borda de absorção L_{III} do európio (6960 a 7040 eV), a fim de constataremos se o LiAl_5O_8 quando dopado com európio apresenta propriedades de um composto cintilador. Como resultado, foram obtidos os espectros XEOL integral (Figura 40) e XEOL (Figura 41). O primeiro é coletado simultaneamente ao espectro de XAS e descreve quanto o fósforo emite em função da energia de excitação, sendo adquirido a partir da integração da área do espectro de emissão de forma pontual, para cada energia de excitação. Já o segundo apresenta a luminescência espontânea emitida pelo fósforo quando exposto à radiação ionizante selecionada em determinada faixa de energia (neste caso, raios X duros), a qual é estabelecida previamente pelo máximo do espectro de XEOL integral.

A Figura 40 contém todos os espectros de XEOL, os quais apresentam perfil bastante similares aos espectros de XAS (Figura 11). Isso indica que a amostra pura não dispõe de nenhuma resposta radioluminescente ($x=0$) na região de energia excitação verificada (6900 a 7100 eV). Este comportamento era esperado, isso porque nessas condições energéticas os íons que constituem a matriz hospedeira (Li^+ , Al^{3+} e O^{2-}) não absorvem os raios X incidentes [10], uma vez que as linhas de absorção do lítio (Li^+), alumínio (Al^{3+}) e oxigênio (O^{2-}) possuem valores iguais a 54,7 eV, 1559,0 eV e 543,1 eV, respectivamente [127]. Por outro lado, todas as amostras dopadas com európio indicam pelo espectro de XEOL integral um máximo de maior emissão centrado em ~6982 eV, caracterizado pela transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ atribuída ao íon Eu^{3+} , estando com valores próximo ao publicado por *Silva et al.* [10], *Teixeira et al.* [25] e *Panda et al.* [51].

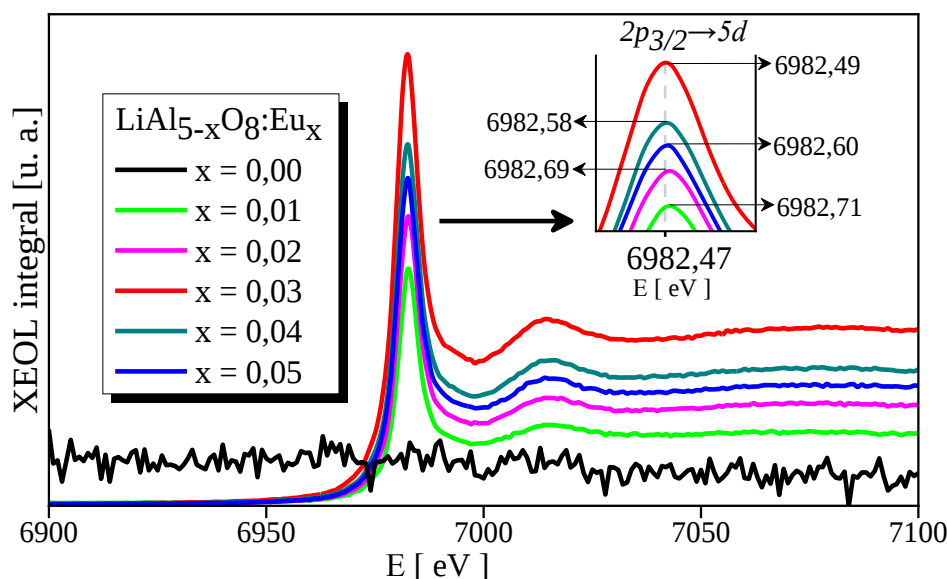


Figura 40: Espectro de XEOL integral, obtidos para a borda L_{III} do európio (Eu- L_{III}) das amostras $LiAl_{5-x}O_8:Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$), no intervalo de (*insert*: região ampliada dos máximos verificados nas curvas XEOL integral, com seus respectivos valores de maior intensidade).

Verifica-se ainda pelo *insert* presente na Figura 40, que os valores de máximos variam de forma sucinta indicando um leve deslocamento para uma região de menor energia à medida que se realiza o aumento da concentração de európio no $LiAl_5O_8$. Certamente isso ocorre devido à sensibilidade da transição $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ às mudanças no ambiente químico em torno do íon absorvedor. Assim como, pela formação e estabilização de Eu^{2+} na estrutura, o qual apresenta máximo com valores de energia menores (6972 eV, conforme aponta a Figura 13), o que pode contribuir para os pequenos deslocamentos vistos nos sinais XEOL integral. Contudo, foi estabelecido o valor energético de 6982 eV como sendo a melhor condição de excitação na obtenção dos espectros XEOL.

Além disso, tais os espectros (XEOL integral) dispõem de um perfil de banda “positiva”, indicando que a energia dos raios X incidente no sólido é preferencialmente absorvida e efetivamente transferida para o canal óptico, mostrando que não há competição entre diferentes canais de excitação [10,128,129]. Assim, a recombinação dos portadores de carga pode excitar diretamente os centros luminescentes do material, os quais se referem aos íons európio introduzidos através da dopagem [10,128,129].

A princípio, o processo de emissão XEOL consiste basicamente em um fenômeno de

transferência de energia do hospedeiro para os centros opticamente ativos [10,128,129]. A absorção de fótons de raios X gera um grande número de elétrons (e^-) e buracos (b^+), os quais são multiplicados no sólido cristalino através de processos secundários (raios X secundários, elétron *Auger*, dispersão inelástica) e ao atingirem o fundo da banda de condução (elétrons) e o topo da banda de valência (buracos), ocorre a transferência de energia para os centros luminescentes ocasionando a emissão de luz [10,128,129]. Em outras palavras, a ocorrência dos processos secundários promove a fragmentação da energia incidente em várias outras fontes de excitação, com valor energético menor e da ordem de excitação dos níveis eletrônicos relativos aos defeitos extrínsecos ou intrínsecos presentes no sólido cristalino, tais processos são ilustrados na Figura 43.

Portanto, como resultado, utilizando a energia de excitação (E_{exc}) igual a 6982 eV foram obtidos os espectros de emissão XEOL (Figura 41). Deste modo, mediante a Figura 41, verifica-se que tanto o $LiAl_5O_8$ puro quanto as amostras dopadas com európio, apresentam resposta radioluminescente. Com isso, devido à constatação da resposta RL na amostra pura, será proposto inicialmente uma abordagem das possíveis causas que resultam na emissão radioluminescente do $LiAl_5O_8$, assim como foi realizado nas análises de fotoluminescência.

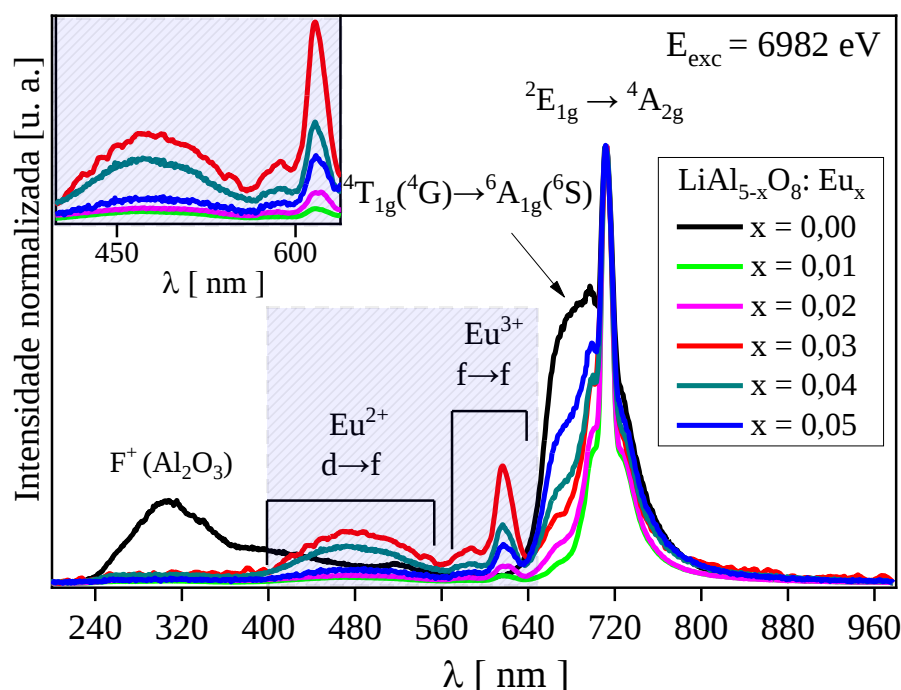


Figura 41: Espectros de emissão XEOL, obtidos para as amostras $LiAl_{5-x}O_8:Eu_x$ (com $0,00 \leq x \leq 0,05$) quando excitadas na borda L_{III} do Eu (6982 eV) no um intervalo 200-980 nm (*insert*: ampliação da região de emissão do Eu^{2+} e Eu^{3+}).

Assim, de acordo com a Figura 41 o LiAl_5O_8 puro dispõe de dois máximos de emissão o primeiro centrado em ~ 307 nm descrito por uma banda larga compreendida na região espectral de 240 a 480 nm, e um segundo que se delimita no intervalo de 620 a 880 nm. Tais comportamentos confirmam, em partes, os resultados verificados para a amostra pura nos espectros de fotoluminescência, em especial o segundo máximo descrito pelo espectro XEOL, o qual apresenta-se com perfil de emissão bastante similar e na mesma região espectral certificada pelos espectros de emissão PL (Figura 22 e Figura 23). Isso torna possível inferir uma coexistência das emissões características dos íons contaminantes Fe^{3+} (${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$) e Cr^{3+} (${}^2\text{E}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$), não somente quando o LiAl_5O_8 é sensibilizado na região NUV mas também quando exposto à radiação dos raios X duros [10,11].

Em contrapartida, o primeiro máximo de emissão não foi verificado nas análises de PL, contudo, há relatos na literatura que justificam a existência dessa emissão. De acordo com *Silva et al.*, 2018 [10] tal processo radiativo está ligado a formação de defeitos intrínsecos do tipo *Schottky* proporcionado pela volatilidade do lítio (Li1) [10]. Fazendo todo sentido ao correlacionarmos este argumento com os fatores de ocupação obtidos pelo refinamento *Rietveld* (Figura 7), os quais apontam que a amostra pura dispõem com percentual de ocupação para o sítio Li1 em torno de 94,4 % e, portanto, podemos estimar um valor de 5,6 % como sendo a formação de vacância de Li1.

Além disso, os resultados estruturais obtidos no presente estudo (4.1.1 Difratomia de raios X) somados aos trabalhos de *Wang et al.* [130] e *Itou et al.* [131], nos possibilita sugerir um segundo aspecto estrutural responsável pela existência da primeira banda de emissão, algo não relatado por *Silva et al.* [10]. Conforme discutido na página 41, acreditamos que o LiAl_5O_8 puro produzido possua em sua constituição pequenos fragmentos da fase alumina alfa e segundo os trabalhos citados (*Wang et al.* [130] e *Itou et al.* [131]), o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta um máximo de emissão XEOL bastante similar ao observado na presente tese (Figura 41), e sua verificação é atribuída à formação de centros luminescentes do tipo F^+ (defeito ocasionadas por vacância de oxigênio ocupada por um elétron), os quais podem ser proporcionados pela exposição do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a grandes energia (por exemplo, raios X duros) ou através do controle do fluxo da atmosfera com gás de argônio (Ar) no ato da síntese.

Diante disso, ao considerarmos a existência de fragmentos da fase alumina alfa na estrutura LiAl_5O_8 , assim como os efeitos destrutivos atribuídos a incidência da E_{exc} (6982 eV),

temos as condições ideais para a formação de F^+ .

Ainda afirmamos com base nas justificativas presentes na página 41, que a incorporação do Eu^{3+} na matriz hospedeira em conjunto com a formação da estrutura $\alpha-Al_2O_3$ propicia uma nova possibilidade de incorporação do íon európio que não seja apenas em sítios atrelados a fase $LiAl_5O_8$, e segundo *Onishi et al.* [82] a fase alumina alfa tem baixo limite de solubilidade em relação ao dopante európio, apontando a formação da fase $EuAlO_3$ em concentrações próximas a 1 %. Tal fato pode acarretar na extinção ou diminuição dos fragmentos de $\alpha-Al_2O_3$ no hospedeiro, tendo como consequência a sua substituição pela estrutura $EuAlO_3$. Isso faz todo sentido quando aplicamos estes argumentos aos comportamentos observados nos espectros de emissão XEOL atribuídos para as amostras dopadas com európio presentes na Figura 41, os quais apontam a extinção das emissões atribuídas aos centros F^+ , caracterizadas pela estrutura alumina alfa.

Já as amostras dopadas com európio, apresentam três regiões de emissão. A primeira emissão é observada com máximo em 479 nm no intervalo espectroscópico de 390 a 560 nm, apresentando um perfil de banda larga, o que impede atribuir sua existência a processos radiativos $f-f$ do Eu^{3+} , como também aos centros luminescentes do tipo F^+ . Dessa forma, com base nos trabalhos de *Silva et al.* [10] e *Teixeira et al.* [25] e nos resultados obtidos a partir das derivadas da região de XANES (Figura 13), a referida emissão é característica do európio em seu estado divalente (Eu^{2+}), a qual é especificada por transições interconfiguracionais do tipo $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ [10,25]. A segunda região é constituída por emissões típicas do Eu^{3+} , apresentando claramente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ centradas em 586,5 nm e 616,4 nm, respectivamente [10,25,51].

Por último, a terceira região constituída pela forte influência dos íons contaminantes, conforme vimos nas análises de fotoluminescência sendo descritas pelas transições $d-d$ do Fe^{3+} ($^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$) e Cr^{3+} ($^2E_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$), e que por apresentarem grande intensidade de emissão se sobrepõem às emissões previstas $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do íon Eu^{3+} , sendo que o mesmo é relatado na literatura [10,25,51].

Antes de ampliarmos a interpretação do espectro XEOL em sua totalidade, se faz necessário especificar as regiões de emissão referentes aos íons ativadores Eu^{2+} e Eu^{3+} , uma vez que, coexistência das emissões característica do európio divalente ($2+$) e trivalente ($3+$) nos espectros de luminescência óptica XEOL não podem ser explicadas apenas pela estabilização

desses íons em ambos os estados de oxidação no LiAl_5O_8 antes da irradiação com raios X, como justificado no parágrafo anterior e nos trabalhos *Silva et al.* [10] e *Teixeira et al.* [25].

Isso porque ao compararmos os resultados de PL (Figura 29) com os espectros de emissão XEOL (Figura 41), nota-se claramente que para o caso em que se emprega a radiação do UV-próximo (275 nm) como fonte de excitação a emissão do Eu^{2+} é inexistente, já para a condição de excitação com raios X duros (6982 eV) a emissão do európio $2+$ é notória. Sugerindo que a exposição do LiAl_5O_8 dopado com európio à energia próxima à 6982 eV contribui com a redução do estado de oxidação do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Além disso, acreditamos que a existência de defeitos do tipo $V_{\text{Li}}^{\cdot}$ no LiAl_5O_8 , devido à volatilidade do Li_2O durante o processo de síntese, proporcione a estabilização do Eu^{2+} mesmo após a interrupção da irradiação [10,25], conforme já proposto na página 50.

Por outro lado, se a existência da emissão do íon Eu^{2+} no espectro de emissão XEOL se comportou de forma inesperada em relação aos resultados fotoluminescentes, o comportamento observado para as intensidades de emissão em função da concentração de európio apresentadas pelos espectros de emissão XEOL e PL, atribuem entre si um comportamento similar. Isso porque os sinais de emissão XEOL obedeceram a um aumento de sua intensidade de forma linear no intervalo de concentração de európio igual a 1 a 3 % e em seguida ocorrendo a supressão da intensidade luminescente nas condições de 4 a 5% de európio, da mesma forma como os espectros fotoluminescentes (Figura 29 e Figura 33). Indicando que independentemente do mecanismo de excitação, seja ele na faixa de raios X duros ou na região do UV-próximo, o *quenching* da luminescência dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} na LiAl_5O_8 possuem valor de concentração superior a 3 % e abaixo de 4 %, tendo ainda uma relação direta com o limite de solubilidade da matriz hospedeira.

A Tabela 19 apresenta em termos quantitativos as observações citadas no parágrafo anterior sobre o espectro de emissão XEOL, mediante os valores do cálculo da área integrada dos máximos de emissão (A_{int}), tanto do Eu^{2+} ($4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$) quanto Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1 + ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). De acordo com a Tabela 19, verifica-se que a intensidade luminescente referente a transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ típica do Eu^{2+} obedece ao mesmo comportamento verificado para o Eu^{3+} . Este fato não era esperado, já que com base nas interpretações das curvas de XANES (Figura 13) acreditamos que quanto maior a concentração de európio no LiAl_5O_8 maior seria a estabilização do európio no estado divalente. Além disso, definimos também que à medida que se realiza o

aumento da concentração da dopagem, maior é o percentual da fase secundária EuAlO_3 , a qual segundo *Hirata et al.* [121] é caracterizada pela estabilização do európio no estado de oxidação $2+$. Contudo, justificamos que a não linearidade no aumento da intensidade de emissão do Eu^{2+} (Tabela 19 e Figura 41), deve-se aos fenômenos de auto absorção entre íons idênticos, os quais estão associados ao aumento das interações entre os íons dopantes (Eu-Eu), como já colocado na página 40 [18,36–38].

Tabela 19: Cálculo da integral da área dos máximos de emissão XEOL (A_{int}) em função da concentração do dopante európio na estrutura LiAl_5O_8 , obtidas a partir da Figura 41.

$\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8: \text{Eu}_x$	$E_{\text{exc}} = 6982 \text{ eV}$			
	Eu^{2+}	Eu^{3+}		
	$A_{\text{int}} [\text{u.a} \cdot \text{nm}]$	$A_{\text{int}} [\text{u.a} \cdot \text{nm}]$		
	$4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 + ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
X=0,01	1,63	0,25	0,49	0,74
X=0,02	2,35	0,5	1,08	1,58
X=0,03	13,67	2,61	6,2	8,81
X=0,04	9,75	1,42	3,24	4,66
X=0,05	3,82	0,83	2,25	3,08

Outro ponto avaliado nos espectros de emissão XEOL (Figura 41 e Tabela 19) é a relação de antissimetria presentes na Figura 42, os quais foram obtidos utilizando o mesmo método empregado nos espectros de emissão fotoluminescentes (página 90), mas com a utilização dos valores de A_{int} existentes na Tabela 19. De acordo com a Figura 42, os valores dos F_{ass} descrevem um aumento linear à medida que se aumenta a concentração de európio no LiAl_5O_8 . O mesmo comportamento foi observado para o mesmo parâmetro quando avaliamos os espectros de emissão excitados em 275 nm (Figura 29). Isso nos leva a propor os mesmos argumentos apresentados na página 90 acerca das variações de antissimetria vista pelos espectros de emissão XEOL.

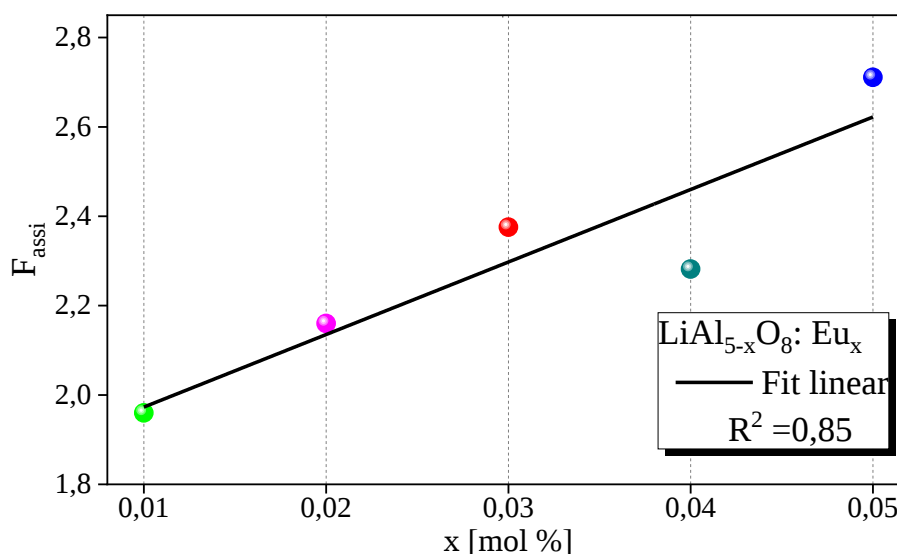


Figura 42: Estimativa da antissimetria em torno do íon Eu^{3+} em função da concentração do európio no LiAl_5O_8 , obtido através da razão entre os valores da área integrada dos máximos de emissão do espectro XEOL (Tabela 19), referentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

4.2.3.2 Mecanismo de emissão XEOL

Por fim, visando uma melhor interpretação dos espectros de emissão XEOL em sua totalidade, foi elaborado um mecanismo de transferência de energia (ilustrado na Figura 43) envolvendo os íons Eu^{3+} , Eu^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} , os quais coexistem no LiAl_5O_8 conforme apresenta os espectros de emissão XEOL (Figura 41). Para isso, tomamos como base o modelo proposto por *Rezende et al.* [132] em conjunto com o diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} proposto neste estudo, o qual foi descrito pela Figura 36.

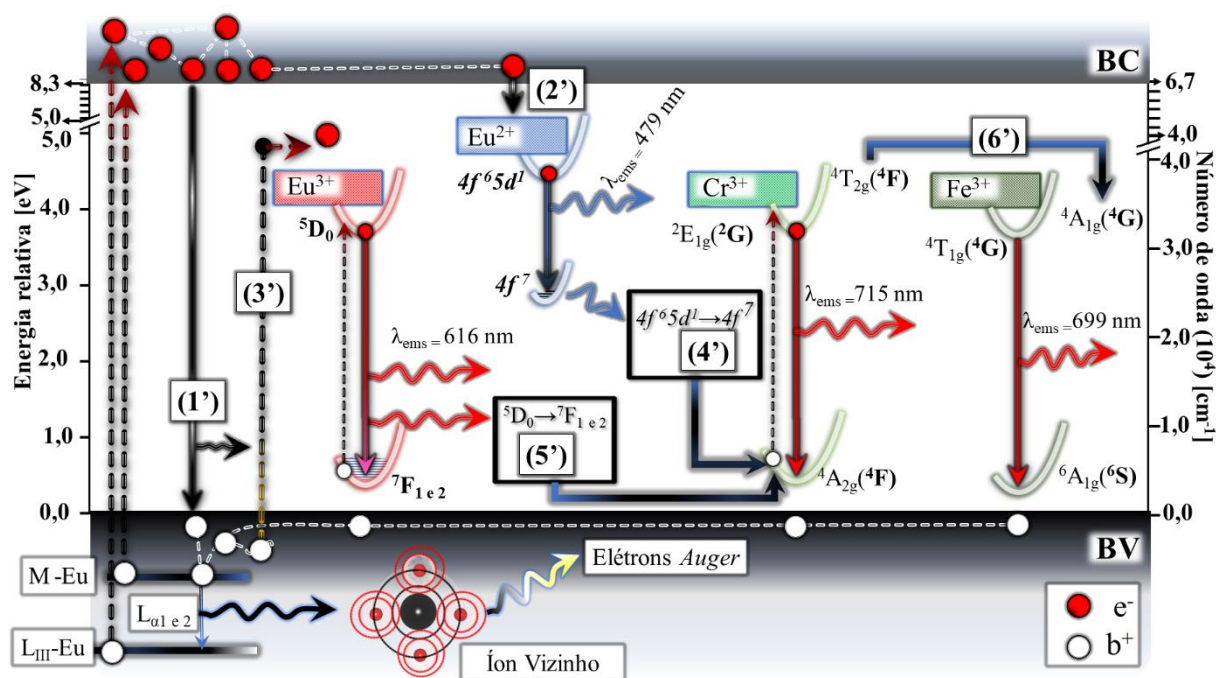


Figura 43: Mecanismo XEOL realizado através do diagrama de níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Eu^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} e seus possíveis processos de transferência de energia, sendo (1'), (2'), (3'), (4'), (5') e (6') as representações dos possíveis mecanismos de transferência de energia entre o íon dopante no estado trivalente e divalente com os íons contaminantes incorporados no LiAl_5O_8 .

Portanto, com base no mecanismo XEOL elaborado no presente estudo, consiste que a emissão radioluminescente ocorre a partir da absorção de energia (raios X) pelo íon absorvedor (európio), o que promove a excitação dos elétrons (e^-) presentes na camada L_{III} do íon európio ($L_{III}\text{-Eu}$) ocasionando a formação de buracos (b^+), os quais apresentam grande probabilidade de serem preenchidos por elétrons presentes em camadas mais próximas, como, aqueles presentes nas camadas M_V e $M_{III}\text{-Eu}$ liberando raio X característicos (linhas $L_{\alpha 1}$ e $L_{\alpha 2}$ de fluorescência de raios X do európio, respectivamente) [128,132].

A liberação dos raios X característico gera um b^+ na camada mais externa, isto é, inicialmente teríamos o b^+ na camada $L_{III}\text{-Eu}$ e após este processo, b^+ estará localizado nas camadas M_V ou $M_{III}\text{-Eu}$. Além disso, nesse processo ocorre o efeito *Auger* devido à absorção dos raios X característicos por um íon vizinho, provocando a emissão de outro elétron (elétron secundário) presente em uma das camadas mais internas do íon adjacente, estimulando a emissão de “elétrons *Auger*”. Estes, por sua vez, continuam migrando no sólido dissipando sua energia e produzindo sucessivos b^+ na BV, assim como, promovendo o número populacional

de e^- na BC [128,132], conforme ilustra a Figura 43.

Imaginemos agora, que tais processos aconteçam repetidas vezes até que os b^+ sejam localizados no topo da BV e os e^- se fixem na região de menor energia da BC. Então, um percentual dos e^- presentes na BC decaem para a BV promovendo a recombinação com os b^+ , realizando assim, a emissão de fótons com valores próximo a energia de *bandgap* do sólido (8,3 eV [133,134]). Já um outro percentual de e^- existentes na BC podem realizar processos de transferência de energia para os estados eletrônicos originados por impurezas e defeitos formados na região de *gap* [25,128], conforme representado pelos processos (1') e (2') na Figura 43, respectivamente. Além disso, acreditamos que a energia emitida pelo processo (1') é capaz de sensibilizar os e^- considerados “*fracamente ligados*”, situados próximo do topo da BV, promovendo a transferência de energia do hospedeiro para o centro luminescente ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$), conforme vimos na interpretação do espectro de excitação do $LiAl_5O_8$ dopado com európio (Figura 26), o que caracteriza o processo (3') de transferência de energia.

Dessa maneira, sugerimos que pelo processo (2') e (3') pode-se explicar as sensibilizações dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} de forma conjunta, em que os e^- transferidos para o estado excitado $4f^6d^1$ do európio divalente relaxam para o estado fundamental $4f^7$ emitindo fótons, caracterizando a banda de emissão larga na região de cor do azul brilhante (479 nm). Já o európio trivalente identificado de forma clara pelos processos radiativos na forma de picos estreitos na região do laranja-vermelha claro (em ~586,5 nm e 616,4 nm) envolvendo, os decaimentos dos elétrons presentes no estado excitado 5D_0 para os estados fundamentais 7F_1 e 7F_2 .

No entanto, até então não nos referimos aos íons contaminantes Cr^{3+} e Fe^{3+} , os quais, como já apresentado, contribuem na formação do espectro de emissão XEOL. Sendo assim, também propomos os possíveis processos que sensibilizem estes íons promovendo a verificação das suas respectivas transições $^4T_{1g}(^4G) \rightarrow ^6A_{1g}(^6S)$ e $^2E_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$. Logo, acreditamos que os processos atribuídos ao mecanismo de transferência de energia por XEOL são similares aos apresentados pelo mecanismo elaborado nos processos fotoluminescentes presentes na Figura 36. Dessa forma, os processos (5') e (6') apontados pela Figura 43 obedecem às mesmas premissas dos processos (2) e (3) citados na Figura 36 (página 97). Contudo, alegamos que a presença do Eu^{2+} no espectro XEOL favorece ainda mais a sensibilização do Cr^{3+} (mecanismo (4')), isso porque a emissão $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ (479 nm) do európio divalente se sobrepõem a banda de excitação $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$ do Cr^{3+} , por ser compreendida no intervalo 464-650 nm (página 97

e Figura 21). Isso explica a considerável emissão da transição ${}^2E_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ típica do íon Cr^{3+} observada no espectro de emissão, já que tanto o Eu^{3+} , mediante o mecanismo (5'), quanto o Eu^{2+} conforme descreve o mecanismo (4'), são capazes de sensibilizá-lo.

Em vista disso, fica evidente pelos estudos de *Silva et al.* [10], *Teixeira et al.* [25] e *Panda et al.* [51] que os aspectos ópticos do LiAl_5O_8 puro e dopado com európio, sejam eles fotoluminescente ou XEOL, já são bastantes conhecidos no meio científico [10,25,51]. Contudo não há relatos na literatura sobre a condição ideal da concentração do dopante európio quando incorporado no LiAl_5O_8 , para que se tenha o melhor sinal fotoluminescente ou radioluminescente, assim como, o quanto a matriz hospedeira LiAl_5O_8 suporta no procedimento de dopagem com o európio para que se garanta a sua reprodutividade. Portanto, baseado nos resultados estruturais e de luminescência foi estabelecido a concentração de 3 % como ideal para a dopagem com európio.

Capítulo 5: Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

O presente capítulo apresenta conclusão final do trabalho, como também propostas e ideias para a continuidade do trabalho e aprimoramento dos resultados obtidos.

Os resultados apresentados na presente tese descrevem em detalhes os efeitos estruturais e ópticos do composto LiAl_5O_8 puro e dopado com európio, avaliando a influência da variação da concentração do európio na matriz hospedeira por intermédio de uma série de técnicas de caracterização estrutural (DRX e XAS) e luminescente (PL e XEOL).

Os resultados de DRX mostram que todas as amostras cristalizaram com fase LiAl_5O_8 . Contudo, constata-se de forma qualitativa a existência da fase secundária EuAlO_3 nas amostras dopadas com concentrações superiores a 3 % de európio. A análise de quantificação de fases com o refinamento *Rietveld* possibilitou a determinação dos percentuais das fases LiAl_5O_8 e EuAlO_3 . Confirmando em termos quantitativos a formação da fase secundária nas amostras dopadas com 4 e 5 % e, ainda, constatou-se que o percentual da EuAlO_3 cresce conforme o aumento da concentração de európio. Com isso, foi definido que o limite de solubilidade do LiAl_5O_8 em relação ao dopante európio está entre 3 e 4 %. Todavia, *estimamos* que a fase espúria possua formação já na primeira condição de concentração (1 %), devido à coexistência de pequenos fragmentos da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O tamanho estimado para o cristalito obtido pelo refinamento *Rietveld* e pelo gráfico de *Williamson-Hall* demonstraram que todas as amostras produzidas se apresentam na forma de pó com dimensões nanométricas. Além disso, os parâmetros relativos à microdeformação confirmaram que o aumento da concentração do európio, promove a redução gradativa da cristalinidade, em virtude da formação da fase EuAlO_3 .

Os resultados de XAS, especificamente, na região de XANES expuseram a estabilização do európio em ambos os estados de oxidação, indicando a predominância do európio em seu estado trivalente. Por outro lado, o aumento da concentração de európio no material hospedeiro implica na intensificação de íons európio divalente no LiAl_5O_8 . Além disso, mediante a região de EXAFS foi possível obtermos informações da simetria local relativo ao íon Eu^{3+} , o qual pode se estabilizar tanto em configurações octaédricas distorcidas (não-centrossimétrico) quanto na forma de sítios bipirâmide pentagonal, esta última surge devido ao surgimento da fase EuAlO_3 . Ainda com base nesses parâmetros é proposto que o surgimento da fase espúria EuAlO_3 tem origem no sítio Al1, devido à sua vulnerabilidade estrutural (menor energia de coesão) somado ao aumento da concentração de európio.

As análises de PL foram obtidas à temperatura ambiente através dos espectros de excitação e emissão. Os espectros PL verificados para o LiAl_5O_8 puro apresentaram sinais

fotoluminescentes típicos dos íons ferro e cromo, ambos no estado trivalente os quais são caracterizados como contaminantes, sendo introduzidos mediante os reagentes precursores. Além disso, verificou-se que para os comprimentos iguais a 227 nm e 395 nm os íons contaminantes são sensibilizados de forma simultânea, apresentando um espectro de emissão contendo transições de ambos os íons, indicando que nessas condições ocorrem processos de transferência de energia ou excitação de forma simultânea entre o Cr^{3+} e Fe^{3+} . Devido a esta consequência houve uma notável influência nos sinais luminescentes do íon dopante Eu^{3+} , isso porque os máximos de excitação e emissão característicos dos íons contaminantes possuem intervalos relativamente próximos aos do íon Eu^{3+} .

Contudo, o estudo das propriedades fotoluminescentes mostrou que todas as amostras dopadas com európio apresentam espectros de emissão composto pelas transições típicas do Eu^{3+} , caracterizadas pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ e a maior intensidade foi constatada em 617 nm, correspondente à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Ainda, foi verificado que a amostra dopada com 3 % de európio apresentou a maior intensidade luminescente. O mesmo comportamento foi observado nos espectros XEOL. Vale ressaltar que nessa concentração temos a formação única da fase cristalina LiAl_5O_8 . Dessa forma, foi estabelecido a condição de dopante igual a 3 % como sendo o percentual mais efetivo na busca da otimização da intensidade luminescente do aluminato de lítio dopado com európio, com emissão na região do vermelho-alaranjado. Além de tudo, acreditamos com bases nos resultados apresentados que os materiais desenvolvidos apresentam potencial aplicação em diodos emissores de luz quando sensibilizados na região do ultra violeta próximo (275 e 395 nm) como na região dos raios X (6982 eV).

Pretendemos continuar com a produção, caracterização estrutural e óptica de outros compostos luminescentes, assim como realizar estudos sobre tópicos ainda em aberto sobre o LiAl_5O_8 . Dentre as atividades a serem realizadas estão:

- i. Realizar o estudo do LiAl_5O_8 em função da concentração do dopante európio no intervalo de 3 % a 4 %, visando estabelecer informações mais precisas do limite de solubilidade e *quenching* da luminescência.
- ii. Verificar o limite de solubilidade e *quenching* da luminescência do LiAl_5O_8 em relação a outros dopantes, como cério (Ce^{3+}) e térbio (Tb^{3+}).
- iii. Investigar a aplicabilidade das informações de síntese, concentração de dopante e

parâmetros espectroscópicos como ponto de partida na obtenção galato de lítio (LiGa_5O_8) puro e dopado.

- iv. Realizar análises PL nas amostras, após a exposição de raios X duros, a fim de constatar a estabilização do Eu^{2+} ;
- v. Realizar o estudo de codopagem do LiAl_5O_8 com Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} visando a obtenção de fósforos de emissão em regiões do visível ajustáveis, como emissões na faixa do amarelo e branco.

Referências bibliográficas

- [1] T. Wang, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, M. He, An intense red-emitting phosphor $\text{Sr}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ for near ultraviolet light emitting diodes application, *Ceram. Int.* 42 (2016) 3659–3665. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.033>.
- [2] C. Guo, D. Huang, Q. Su, Methods to improve the fluorescence intensity of $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor for white LED, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 130 (2006) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.03.008>.
- [3] Y.Q. Li, J.E.J. van Steen, J.W.H. van Krevel, G. Botty, A.C.A. Delsing, F.J. DiSalvo, G. de With, H.T. Hintzen, Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors, *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.041>.
- [4] C. Guo, L. Luan, C. Chen, D. Huang, Q. Su, Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors by a novel decomposition method, *Mater. Lett.* 62 (2008) 600–602. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.016>.
- [5] T.C. Liu, B.M. Cheng, S.F. Hu, R.S. Liu, Highly stable red oxynitride $\beta\text{-SiAlON}:\text{Pr}^{3+}$ phosphor for light-emitting diodes, *Chem. Mater.* 23 (2011) 3698–3705. <https://doi.org/10.1021/cm201289s>.
- [6] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [7] S. Mo, B. Zhang, K. Zhang, S. Li, F. Pan, LiAl_5O_8 as a potential coating material in lithium-ion batteries: A first principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 13758–13765. <https://doi.org/10.1039/c9cp02650a>.
- [8] T. Jia, Z. Zeng, H. Paudel, D.J. Senor, Y. Duan, First-principles study of the surface properties of $\gamma\text{-LiAlO}_2$: Stability and tritium adsorption, *J. Nucl. Mater.* 522 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.007>.
- [9] S. Hashimoto, K. Hattori, K. Inoue, A. Nakahashi, S. Honda, Y. Iwamoto, Self-flux synthesis and photoluminescent properties of LiAl_5O_8 , *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.04.003>.
- [10] A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, A.B. Andrade, D. V. Sampaio, B.J.A. Moulton, R.S. Silva, M. V. dos S. Rezende, M. V. Marcos, X-ray excited optical luminescence changes induced by excess/deficiency lithium ions in rare earth doped LiAl_5O_8 , *J. Lumin.* 199 (2018) 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.066>.
- [11] A.J.S. Silva, T.D. Nascimento, P.A.M. Nascimento, W.S. Silveira, I. da S. Carvalho, M.V. dos S. Rezende, Effect of Dopant Concentrations on the Luminescent Properties of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}$ Phosphors, *Phys. Status Solidi.* 2000584 (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1002/pssb.202000584>.
- [12] A.J.S. Silva, S.M. de Freitas, P.A.M. Nascimento, I. da S. Carvalho, R. Freire, C.W.A. Paschoal, R.S. Silva, M. V. dos S. Rezende, Non-stoichiometric Ce-doped LiAl_5O_8 phosphors: Synthesis, structural and optical properties, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18994–19001. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.140>.

-
- [13] V.C. Teixeira, I.F. Manali, T.M. Gallo, D. Galante, D.A.B. Barbosa, C.W.A. Paschoal, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, A.J.S. Silva, I.F. Manali, T.M. Gallo, D. Galante, N.S. Ferreira, A.B. Andrade, M.V. do. S. Rezende, Li-self doping effect on the LiAl_5O_8 luminescent properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 94 (2019) 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.029>.
- [14] A.J.S. Silva, Efeitos ocasionados pela de ciência e excesso de Lítio nas propriedades estruturais e ópticas do composto LiAl_5O_8 dopado com Cério, Európio ou Térbio, in: Universidade Federal de Sergipe, P.-G. em Física (Eds.), São Cristovão-SE, 2017: pp. 1–133. <http://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/7167>.
- [15] J.-C. Krupa, A.Z.M.S. Rahman, Phosphors: VUV Excitation, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2017) 2015–2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.01779-3>.
- [16] H. Du, W. Shan, L. Wang, D. Xu, H. Yin, Y. Chen, D. Guo, Optimization and complexing agent-assisted synthesis of green SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors through sol-gel process, *J. Lumin.* 176 (2016) 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.003>.
- [17] M. Mohapatra, M. Seshadri, Y.P. Naik, G. Meena, R.M. Kadam, V. Singh, Radiative properties of ‘intense’ red emitting LiAl_5O_8 :Eu phosphors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 7778–7784. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8775-z>.
- [18] S. Kaur, A.S. Rao, M. Jayasimhadri, B. Sivaiah, D. Haranath, Synthesis optimization, photoluminescence and thermoluminescence studies of Eu^{3+} doped calcium aluminozincate phosphor, *J. Alloys Compd.* 802 (2019) 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.169>.
- [19] R. Lv, L. Xiao, X. Jiang, M. Feng, F. Yang, J. Tian, Optimization of Red Luminescent Intensity in Eu^{3+} -Doped Lanthanide Phosphors Using Genetic Algorithm, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4 (2018) 4378–4384. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b00513>.
- [20] V. Singh, T.K. Gundu Rao, Studies of defects in combustion synthesized europium-doped LiAl_5O_8 red phosphor, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1387–1392. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.03.007>.
- [21] P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, A.B. Andrade, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Effects of X-ray irradiation on the luminescent properties of Eu-doped LiSrPO_4 phosphors produced using the sol-gel method with glucose, *J. Phys. Chem. Solids.* 113 (2018) 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.10.009>.
- [22] V. Singh, S. Kokate, V. Natarajan, UV radiation emitting LiAl_5O_8 doped with Gd^{3+} ceramic: Optical and EPR correlation study, *Optik (Stuttg)*. 204 (2020) 164016. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164016>.
- [23] V.C. Teixeira, A.B. Andrade, N.S. Ferreira, D. Galante, L.C.V. Rodrigues, M.V. do. S. Rezende, X-ray excited optical luminescence and morphological studies of Eu-doped LiAl_5O_8 , *Phys. B Condens. Matter.* 559 (2019) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.050>.
- [24] K. Kniec, M. Tikhomirov, B. Pozniak, K. Ledwa, L. Marciniak, LiAl_5O_8 : Fe^{3+} and LiAl_5O_8 : Fe^{3+} , Nd^{3+} as a new luminescent nanothermometer operating in 1st biological
-

- optical window, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–12.
<https://doi.org/10.3390/nano10020189>.
- [25] V.C. Teixeira, L.C. V. Rodrigues, D. Galante, M.V. dos S. Rezende, Effect of lithium excess on the $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Eu}$ luminescent properties under VUV excitation, *Opt. Mater. Express*. 6 (2016) 2871. <https://doi.org/10.1364/ome.6.002871>.
- [26] P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, I.S. Carvalho, M. V. Marcos, Luminescence varied by selective excitation in Eu^{3+} , Tb^{3+} -doped LiSrPO_4 phosphors for W-LEDs applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 96 (2019) 109369.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109369>.
- [27] W.S. Silveira, P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb^{3+} to Eu^{3+} doped in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153651.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153651>.
- [28] P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, I.S. Carvalho, R.S. Silva, C.W.A. Paschoal, B.J.A. Moulton, D. V. Sampaio, R.S. Freire, M.V. do. S. Rezende, Effects of Li addition on the luminescent properties of $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ excited with X-ray and ultraviolet radiation, *J. Alloys Compd.* 836 (2020) 155388.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155388>.
- [29] D.A. Hora, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, D. V. Sampaio, B.J.A. Moulton, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Effect of the amounts of Li^+ additive on the luminescence properties of $\text{LiBaPO}_4\text{:Eu}$ phosphor, *Opt. Mater. (Amst)*. 89 (2019) 329–333.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.044>.
- [30] I. da S. Carvalho, A.I. Amanda, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, A.B. Andrade, D. V. Sampaio, D.O. Junot, T.R. da Cunha, L.M. Jesus, R.S. Silva, M. V. Marcos, Structural and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped $(\text{Y}_{2.99-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation, *Mater. Chem. Phys.* 228 (2019) 9–14.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.035>.
- [31] N.S. Gonçalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening, *Mater. Lett.* 72 (2012) 36–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.046>.
- [32] W.S. Silveira, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, M. V. Marcos, Effect of strontium co-doping on luminescent properties of Eu-doped YAG phosphors, *Optik (Stuttg)*. 185 (2019) 847–851. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.138>.
- [33] I. da S. Carvalho, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, B.J.A. Moulton, M.V. do. S. Rezende, The effect of different chelating agent on the lattice stabilization, structural and luminescent properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater. (Amst)*. 98 (2019) 109449. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109449>.
- [34] V. Singh, M.S.S. Pathak, N. Singh, V. Dubey, P.K. Singh, Effect of annealing on photoluminescence properties of combustion synthesized ultraviolet-emitting cerium-ion-doped LiAl_5O_8 phosphor, *Optik (Stuttg)*. 152 (2018) 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.08.108>.
- [35] Z. Du, Q. Liu, T. Hou, Y. Song, X. Zhang, Y. Cui, The effects of Tb^{3+} doping

- concentration on luminescence properties and crystal structure of BaF₂ phosphor, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 805–809. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0901-4>.
- [36] J.L. Robeson, R.D. Tilton, Effect of concentration quenching on fluorescence recovery after photobleaching measurements, *Biophys. J.* 68 (1995) 2145–2155. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(95\)80397-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(95)80397-8).
- [37] S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, A. Meijerink, Y. Hasegawa, Critical Role of Energy Transfer Between Terbium Ions for Suppression of Back Energy Transfer in Nonanuclear Terbium Clusters, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep37008>.
- [38] Q. Guo, X. Liu, S. Zhou, Suppression of Lanthanide Clustering in Glass by Network Topological Constraints, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2976–2979. <https://doi.org/10.1111/jace.13803>.
- [39] J.M. Neto, T. Abritta, F. de, N.T. Melamed, A comparative study of the optical properties of Fe³⁺ in ordered LiGa₅O₈ and LiAl₅O₈, *J. Lumin.* 22 (1981) 109–120. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90001-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90001-6).
- [40] F. Liu, W. Yan, Y.-J. Chuang, Z. Zhen, J. Xie, Z. Pan, Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr³⁺-doped LiGa₅O₈, *Sci. Rep.* 3 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep01554>.
- [41] T. Abritta, N.T. Melamed, J.M. Neto, F. De Souza Barros, The optical properties of Cr³⁺ in LiAl₅O₈ and LiGa₅O₈, *J. Lumin.* 18–19 (1979) 179–182. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90098-X).
- [42] R.K. Datta, R. Roy, Phase transitions in LiAl₅O₈, *J. Am. Ceram. Soc.* (1963) 388–390. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1963.tb11757.x>.
- [43] H.J. Choi, J.J. Lee, S.H. Hyun, H.C. Lim, Phase and microstructural stability of electrolyte matrix materials for molten carbonate fuel cells, *Fuel Cells.* 10 (2010) 613–618. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900199>.
- [44] M. Aoyama, Y. Amano, K. Inoue, S. Honda, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors, *J. Lumin.* 135 (2013) 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.014>.
- [45] Y. Ge, Y. Dong, S. Wang, Y. Zhao, J. Lv, X. Ma, Influence of crystalline phase of Li-Al-O oxides on the activity of Wacker-type catalysts in dimethyl carbonate synthesis, *Front. Chem. Sci. Eng.* 6 (2012) 415–422. <https://doi.org/10.1007/s11705-012-1214-4>.
- [46] S. Sokolov, A. Stein, Preparation and characterization of macroporous γ -LiAlO₂, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3593–3597. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00131-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00131-9).
- [47] and J.D.K. Johnson Jr, R. T., R. M. Biefeld, Ionic conductivity in Li₅/AlO₄ and LiOH, *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (1977) 541–559.
- [48] N. Kuganathan, S. Ganeshalingam, A. Chroneos, Defects, Dopants and Lithium Mobility in Li₉v₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂, *Sci. Rep.* 8 (2018) 2–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26597-w>.
- [49] Z. Mu, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Luminescence and energy transfer in phosphor

- LiAl₅O₈: Ce³⁺, Dy³⁺, Radiat. Meas. 47 (2012) 426–429.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.03.027>.
- [50] V.C. Teixeira, L.C. V. Rodrigues, D. Galante, M.V. dos S. Rezende, Effect of lithium excess on the LiAl₅O₈:Eu luminescent properties under VUV excitation, Opt. Mater. Express. 6 (2016) 2871. <https://doi.org/10.1364/ome.6.002871>.
- [51] S. Panda, P. Vinodkumar, M. Sahoo, U. Madhusoodanan, B.S. Panigrahi, Probing the site occupancy of dopants in deep red-NIR emitting LiAl₅O₈: Eu³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ nano phosphors using photoluminescence and X-ray absorption spectroscopy, J. Alloys Compd. 857 (2021) 157615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157615>.
- [52] S.S. Pitale, V. Kumar, I. Nagpure, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Luminescence investigations on LiAl₅O₈:Tb³⁺ nanocrystalline phosphors, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 341–345. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.002>.
- [53] Z. Mu, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Luminescence and energy transfer in phosphor LiAl₅O₈: Ce³⁺, Dy³⁺, Radiat. Meas. 47 (2012) 426–429.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.03.027>.
- [54] V. Singh, G. Sivaramaiah, J.L. Rao, N. Singh, M. Mohapatra, P.K. Singh, M.S. Pathak, S.J. Dhoble, Optical and EPR Spectroscopic Studies of Deep Red Light Emitting Fe-Doped LiAl₅O₈ Phosphor Prepared Via Propellant Combustion Route, J. Electron. Mater. 46 (2017) 1525–1531. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5192-z>.
- [55] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, H.Y. Kwak, Characterization, EPR and photoluminescence studies of LiAl₅O₈:Cr phosphors, Solid State Sci. 11 (2009) 870–874. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.009>.
- [56] S.S. Pitale, V. Kumar, I.M. Nagpure, O.M. Ntwaeaborwa, E. Coetsee, H.C. Swart, Cathodoluminescent properties and surface characterization of bluish-white LiAl₅O₈:Tb phosphor, J. Appl. Phys. 109 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3530607>.
- [57] A. Kumar, L. Rout, L.S.K. Achary, R.S. Dhaka, P. Dash, Greener Route for Synthesis of aryl and alkyl-14H-dibenzo [a,j] xanthenes using Graphene Oxide-Copper Ferrite Nanocomposite as a Recyclable Heterogeneous Catalyst, Sci. Rep. 7 (2017).
<https://doi.org/10.1038/srep42975>.
- [58] H.J. Feng, J.J. Moore, D.G. Wirth, Combustion Synthesis of Ceramic-Metal Composite Materials : The TiC-Al₂O₃-Al System, Metall. Trans. 23 (1992) 2373–2379.
- [59] S.M. Bradshaw, J.L. Spicer, Combustion synthesis of aluminum nitride particles and whiskers, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2293–2300. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02082.x>.
- [60] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2006.
<https://doi.org/10.1002/0470010088>.
- [61] G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, Luminescence and structure of europium compounds, Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 353–382.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00220-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00220-9).
- [62] X. Zhang, J. Su, X. Yan, Y. Liao, Z. chao Wu, C. Zhou, Concentration quenching and thermal stability of Eu²⁺ emission in green emitting phosphor Li₂BaSiO₄: Eu²⁺, Solid

- State Sci. 99 (2020) 106050. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106050>.
- [63] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [64] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park, Emission color variation of $M_2SiO_4:Eu^{2+}$ (M = Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode, *Solid State Commun.* 133 (2005) 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.10.017>.
- [65] J. Li, L. Wang, Z. Zhao, B. Sun, G. Zhan, H. Liu, Z. Bian, Z. Liu, Highly efficient and air-stable Eu(II)-containing azacryptates ready for organic light-emitting diodes, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19027-x>.
- [66] Larry Coers, Certificate of Analysis: Aluminum nitrate nonahydrate 99.997% trace metals basis, Sigma-Aldrich. (2019).
- [67] Larry Coers, Certificate of Analysis: Lithium nitrate 99.99% trace metals basis, Sigma-Aldrich. (2019) 1.
- [68] Ali Ataei, Certificate of Analysis: Europium(III) nitrate hydrate 99.99% trace metals basis, Sigma-Aldrich. (2019). https://www.sigmaaldrich.com/certificates/COFA/25/254061/254061-BULK_____MKBT0231V_.pdf (acessado em Abril 22, 2021).
- [69] L. Viana, V. de C. Cappelletto, L. Cappelletto, Especificação Técnica do Produto: D-()-Glicose Anidra P.A, (2021) 2021. <https://doi.org/10: 0841230455>.
- [70] G. Mac Ruairc, Introduction to PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0 Scott, MIT Cent. Mater. Sci. Eng. 66 (2012) 37–39.
- [71] C. Outline, Methods for Assessing Surface Cleanliness, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6>.
- [72] B.D. Cullity, R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 2014.
- [73] R. Famery, F. Queyroux, J.C. Gilles, P. Herpin, Etude structurale de la forme ordonnée de $LiAl_5O_8$, *J. Solid State Chem.* 30 (1979) 257–263. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90107-5).
- [74] Juan Rodríguez-Carvajal, An introduction to the program FullProf, CEA/Saclay, FRANCE, 2001. <https://www.psi.ch/sites/default/files/import/sinq/dmc/ManualsEN/fullprof.pdf>.
- [75] R.L. Blake, R.E. HessevicK, T. Zoltai, L.W. Finger, Refinement of the Hematite Structure, *Am. Mineral.* 51 (1966) 123–129. <https://doi.org/10.1016.2010.01.025>.
- [76] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , *Powder Diffraction*. 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [77] T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 308–314. <https://doi.org/10.1107/s0021889882012035>.
- [78] W.S. Galvão, R.M. Freire, T.S. Ribeiro, I.F. Vasconcelos, L.S. Costa, V.N. Freire,

- F.A.M. Sales, J.C. Denardin, P.B.A. Fechine, Cubic superparamagnetic nanoparticles of NiFe₂O₄ via fast microwave heating, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2803-6>.
- [79] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 1–149. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- [80] S. Geller, V.B. Bala, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. II. Rare earth aluminates, *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 1019–1025. <https://doi.org/10.1107/s0365110x56002965>.
- [81] K. Naumenko, M. Krüger, *Advances in Mechanics of High-Temperature Materials*, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23869-8>.
- [82] Y. Onishi, T. Nakamura, S. Adachi, Solubility limit and luminescence properties of Eu³⁺ ions in Al₂O₃ powder, *J. Lumin.* 176 (2016) 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.030>.
- [83] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [84] D. Balzar, X-ray diffraction line broadening: modeling and applications to high-Tc superconductors, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 98 (1993) 321. <https://doi.org/10.6028/jres.098.026>.
- [85] V.A. Drits, B.A. Sakharov, A. Manceau, Structure of Feroxyhite as Determined by Simulation of X-Ray Diffraction Curves, *Clay Miner.* 28 (1993) 209–222. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.03>.
- [86] E. Lijbrink, H.J. van Grol, F. Dekker, W. van Witzenburg, Effects of Neutron Irradiation on the Mechanical Properties of a 5154-0 Type Aluminium Alloy., *ASTM Spec. Tech. Publ.* 64 (1982) 765–778.
- [87] M.A. Gabal, A.A. Al-Juaid, S.M. Al-Rashed, M.A. Hussein, F. Al-Marzouki, PSynthesis, characterization and electromagnetic properties of Zn-substituted CoFe₂O₄ via sucrose assisted combustion route, *J. Magn. Magn. Mater.* 426 (2017) 670–679. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.147>.
- [88] T.R.N.R.N. Kutty, M. Nayak, Cationic distribution and its influence on the luminescent properties of Fe³⁺-doped LiAl₅O₈ prepared by wet chemical methods, *J. Alloys Compd.* 269 (1998) 75–87. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00159-5).
- [89] T. Lialo, Thermal Stability of Lithium Aluminates by High Temperature Mass Spectrometry Yasushi IKEDA , Hiroyuki ITO , Genichi MATSUMOTO , Faculty of Engineering , Nagoya University * Hiroshi HAYASHI overnment of Industrial and Research KEYWORD : lithium aluminates, (1980) 650–653.
- [90] S. Yu, H. Park, D.J. Siegel, Thermodynamic Assessment of Coating Materials for Solid-State Li, Na, and K Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 36607–36615. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11001>.
- [91] H. Kohlmann, C. Hein, R. Kautenburger, T.C. Hansen, C. Ritter, S. Doyle, *Crystal*

- structure of monoclinic samarium and cubic europium sesquioxides and bound coherent neutron scattering lengths of the isotopes ^{154}Sm and ^{153}Eu , *Zeitschrift Fur Krist. - Cryst. Mater.* 231 (2016) 517–523. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1984>.
- [92] C.P. Kempter, Vegard's "law," *Phys. Status Solidi.* 18 (1966) K117–K118. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660180251>.
- [93] M. Newville, *Fundamentals of XAFS, Rev. Mineral. Geochemistry.* 78 (2014) 33–74. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.2>.
- [94] S.D. Pappas, P. Pouloupoulos, B. Lewitz, A. Straub, A. Goschew, V. Kapaklis, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. Fumagalli, Direct evidence for significant spin-polarization of EuS in Co/EuS multilayers at room temperature, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep01333>.
- [95] A.K. De Groot, Frank, *Core level spectroscopy of solids*, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420008425>.
- [96] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, *Tables of X-Ray Mass Attenuation*, (1995).
- [97] Y. Takahashi, G.R. Kolonin, G.P. Shironosova, I.I. Kupriyanova, T. Uruga, H. Shimizu, Determination of the Eu(II)/Eu(III) ratios in minerals by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits, *Mineral. Mag.* 69 (2005) 179–190. <https://doi.org/10.1180/0026461056920245>.
- [98] V. V. Krishnamurthy, D.J. Keavney, D. Haskel, J.C. Lang, G. Srajer, B.C. Sales, D.G. Mandrus, J.L. Robertson, Temperature dependence of Eu 4f and Eu 5d magnetizations in the filled skutterudite $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.014426>.
- [99] H. Asakura, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Local structure and L_{1} and L_{3} -edge XANES spectra of lanthanum complex oxides, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6048–6053. <https://doi.org/10.1021/ic500381z>.
- [100] B. Qi, I. Perez, P.H. Ansari, F. Lu, M. Croft, L_2 and L_3 measurements of transition-metal 5d orbital occupancy, spin-orbit effects, and chemical bonding, *Phys. Rev. B.* 36 (1987) 2972–2975. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.2972>.
- [101] B.J. Ruck, H.J. Trodahl, J.H. Richter, J.C. Cezar, F. Wilhelm, A. Rogalev, V.N. Antonov, B. Do Le, C. Meyer, Magnetic state of EuN: X-ray magnetic circular dichroism at the Eu M 4,5 and $L_{2,3}$ absorption edges, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 3–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174404>.
- [102] M.R. Antonio, L. Soderholm, I. Song, Design of spectroelectrochemical cell for in situ X-ray absorption fine structure measurements of bulk solution species, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 784–792. <https://doi.org/10.1023/A:1018464526864>.
- [103] K. Pruess, G. Moridis, *Chemical Engineering MODULE USER'S GUIDE*, (2012) 1122003–1122340.
- [104] J. Xiang, J. Yang, N. Luo, J. Zhu, S. Huang, Y. Mao, Optimized photoluminescence and electronic properties of europium doped phosphate red phosphor, *Results Phys.* 13 (2019) 102258. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102258>.

-
- [105] M. Learning, R. Cookbook, Fundamentals of Phosphors, 1st Editio, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781315219981>.
- [106] C.R. Ronda, Luminescence. From Theory to Applications, Wiley-VCH, 2007. <https://doi.org/10.1002/9783527621064>.
- [107] B. Mutelet, P. Perriat, G. Ledoux, D. Amans, F. Lux, O. Tillement, C. Billotey, M. Janier, C. Villiers, R. Bazzi, S. Roux, G. Lu, Q. Gong, M. Martini, Suppression of luminescence quenching at the nanometer scale in Gd_2O_3 doped with Eu^{3+} or Tb^{3+} : Systematic comparison between nanometric and macroscopic samples of life-time, quantum yield, radiative and non-radiative decay rates, J. Appl. Phys. 110 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3658810>.
- [108] S. da S. Rezende, Marcos Vinícius dos Santos Ronaldo, Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF), (n.d.). dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/2115819429318291 (accessed March 2, 2021).
- [109] J.H.B., Mineralogical applications of crystal field theory, 1971. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(71\)87100-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(71)87100-4).
- [110] T.R.N. Kutty, M. Nayak, Cation coordination and Fe^{3+} luminescence in LiAlO_2 polymorphs prepared by a hydrothermal method, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 249–262. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00014-8).
- [111] O.M. Sousa, R.S. Araujo, G.J.B. Junior, cera, J. Phys. Chem. Solids. 138 (2020) 109298. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109298>.
- [112] W. Shu, R.F.F. Qiang, S. Xiao, X. Yang, J.W.W. Ding, Enhanced red emission in $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ phosphor by B^{3+} doping, J. Alloys Compd. 509 (2011) 3886–3888. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.144>.
- [113] K. Kniec, K. Ledwa, K. Maciejewska, L. Marciniak, Intentional modification of the optical spectral response and relative sensitivity of luminescent thermometers based on $\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ co-doped garnet nanocrystals by crystal field strength optimization, Mater. Chem. Front. 4 (2020) 1697–1705. <https://doi.org/10.1039/d0qm00097c>.
- [114] A. Seminara, A. Musumeci, Absorption and emission spectra of neodymium(III) and europium(III) complexes, Inorganica Chim. Acta. 95 (1984) 291–307. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84898-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84898-7).
- [115] P. Dorenbos, The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, J. Lumin. 111 (2005) 89–104. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.07.003>.
- [116] A. Luchechko, O. Kravets, I.I. Syvorotka, Optical and luminescence spectroscopy of zinc gallate phosphors codoped with manganese and europium ions, Spectrosc. Lett. 50 (2017) 404–410. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1345947>.
- [117] G. Blasse, The ultraviolet absorption bands of Bi^{3+} and Eu^{3+} in oxides, J. Solid State Chem. 4 (1972) 52–54. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90131-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(72)90131-4).
- [118] X.Y. Chen, G.K. Liu, The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu^{3+} , J. Solid State Chem. 178 (2005) 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.002>.
-

-
- [119] W.C. Nieuwpoort, G. Blasse, Linear crystal-field terms and the $^5D_0 - ^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion, *Solid State Commun.* 4 (1966) 227–229. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(66\)90034-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(66)90034-2).
- [120] C. Gorller-Walrand, E. Huygen, K. Binnemans, L. Fluyt, Optical absorption spectra, crystal-field energy levels and intensities of Eu^{3+} in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 7797–7812. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/38/017>.
- [121] G.A. Hirata, F.E. Ramos, J. McKittrick, Development of luminescent materials with strong UV-blue absorption, *Opt. Mater. (Amst).* 27 (2005) 1301–1304. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.028>.
- [122] W.S. Stiles, J.M. Burch, Interim Report to the Commission Internationale de l'Eclairage, Zurich, 1955, on the National Physical Laboratory's Investigation of Colour-matching (1955), *Opt. Acta (Lond).* 2 (1955) 168–181. <https://doi.org/10.1080/713821039>.
- [123] A.D. Campiglia, H.C. Goicoechea, A.F.T. Moore, W.B. Wilson, Exploring the Multidimensionality of High-Resolution Luminescence Spectroscopy to Generate High-Order Data for Multivariate Calibration Methods, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63527-3.00012-6>.
- [124] Y. Cao, N. Liu, J. Tian, X. Zhang, Solid state synthesis and tunable luminescence of $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors, *Polyhedron.* 107 (2016) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.01.016>.
- [125] B. Tian, B. Chen, Y. Tian, X. Li, J. Zhang, J. Sun, H. Zhong, L. Cheng, S. Fu, H. Zhong, Y. Wang, X. Zhang, H. Xia, R. Hua, Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 2338–2344. <https://doi.org/10.1039/c3tc00915g>.
- [126] M. García-Cortés, M.T. Fernández-Argüelles, J.M. Costa-Fernández, A. Sanz-Medel, Sensitive prostate specific antigen quantification using dihydrolipoic acid surface-functionalized phosphorescent quantum dots, *Anal. Chim. Acta.* 987 (2017) 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.08.003>.
- [127] J.H. Hubbell, S. M. Seltzer, Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements $Z = 1$ to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest*, NIST Stand. Ref. Database 126. (1996). <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>.
- [128] L. Liu, T.-K. Sham, Luminescence from TiO_2 Nanotubes and Related Nanostructures Investigated Using Synchrotron X-Ray Absorption Near-Edge Structure and X-Ray Excited Optical Luminescence, in: *Intech*, 2016: pp. 191–208. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72856>.
- [129] M.N. Shuichi Emura, Hironobu Maeda, Variation of optical luminescence X-ray excitation spectra, *Phys. B Condens. Matter.*, 208–209, (1995) 60–72. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00646-D](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00646-D).
- [130] Z. Wang, C. Li, L. Liu, T.K. Sham, Probing defect emissions in bulk, micro- and nano-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ via X-ray excited optical luminescence, *J. Chem. Phys.* 138 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4793473>.
-

-
- [131] M. Itou, A. Fujiwara, T. Uchino, Reversible photoinduced interconversion of color centers in α -Al₂O₃ prepared under vacuum, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 20949–20957. <https://doi.org/10.1021/jp908417m>.
- [132] M.V.D.S. Rezende, P.J.R. Montes, A.B. Andrade, Z.S. Macedo, M.E.G. Valerio, Mechanism of X-ray excited optical luminescence (XEOL) in europium doped BaAl₂O₄ phosphor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17646–17654. <https://doi.org/10.1039/c6cp01183g>.
- [133] O.M. de Sousa, Study of the structural, electronic, and optical properties of the host matrices of LiAl₅O₈ and LiGa₅O₈ via DFT, *Comput. Theor. Chem.* 1123 (2018) 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.11.015>.
- [134] D.A. Hora, A.B. Andrade, N.S. Ferreira, V.C. Teixeira, M. V. dos S. Rezende, Effect of the PVA (polyvinyl alcohol) concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors, *Opt. Mater. (Amst)*. 60 (2016) 495–500. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.011>.

Apêndice A: Informações complementares

Informações estruturais do LiAl_5O_8 dopado com ferro e cromo

Visando a obtenção de informações complementares acerca da contaminação do LiAl_5O_8 , foram produzidas amostras dopadas com ferro e cromo. Como o principal objetivo dessa perspectiva era apenas a realização de análises comparativas entre os perfis fotoluminescentes de quando os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} se configuram como contaminantes e para quando se apresentam como dopantes no LiAl_5O . Dessa forma, os resultados de DRX obtidos para estas amostras não foram apresentados no texto principal.

Ainda ressaltamos que os métodos empregados para a produção e caracterização estrutural estão descritos no Capítulo 3: Metodologia e Técnicas experimentais, exceto pela utilização dos sais precursores utilizados como dopante, os quais, foram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 44 apresenta os difratogramas obtidos para o LiAl_5O_8 dopados com 1 % de ferro, tais resultados também se encontram na literatura publicados por *Silva et al.* [11]. Nota-se, mediante a medida de DRX, como também pelo refinamento *Rietveld* que a amostra dopada com ferro se apresenta com formação estrutural única, correspondendo ao padrão estabelecido por *Famery et al.* (ICSD: 10480) [73].

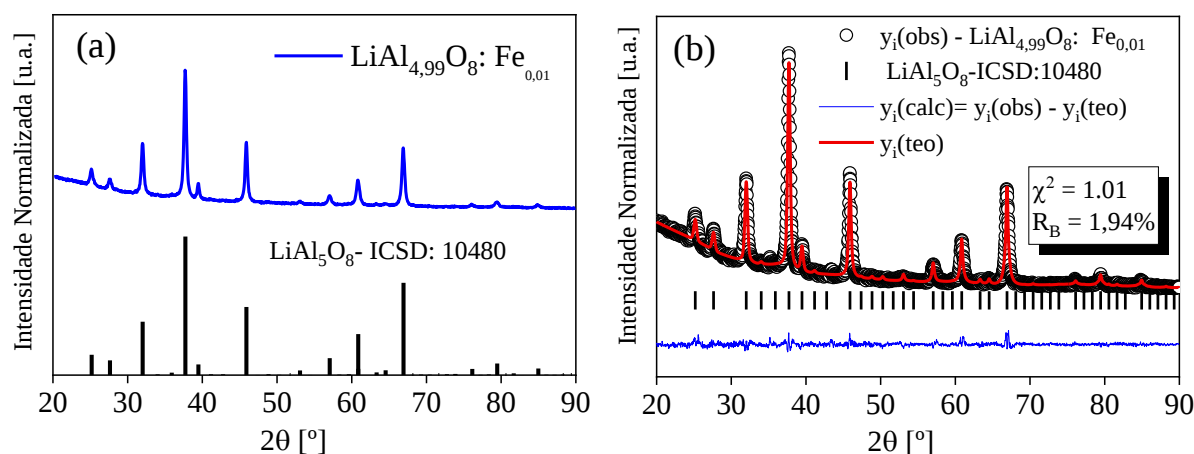


Figura 44: (a) Difratogramas de raios X anexado com o padrão do LiAl_5O_8 -ICSD: 10480 e (b) refinamento *Rietveld* obtido para a amostra do LiAl_5O_8 dopado com ferro.

O mesmo é observado para o resultado de DRX e Refinamento *Rietveld* atribuído a amostra do LiAl_5O_8 dopado com 1 % de cromo, conforme apresenta a Figura 45.

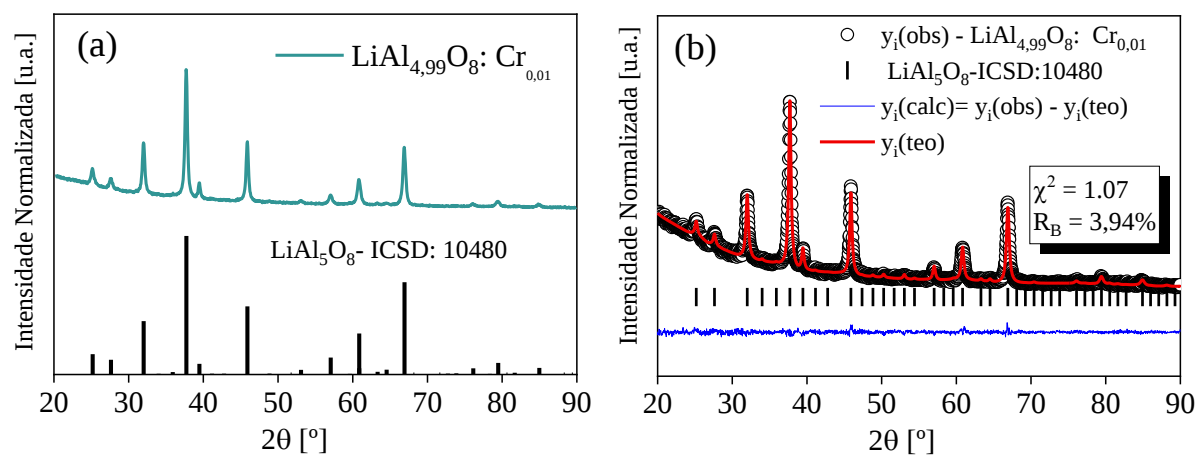


Figura 45(a) Difratomogramas de raios X anexado com o padrão do LiAl_5O_8 -ICSD: 10480 e (b) refinamento *Rietveld* obtido para a amostra do LiAl_5O_8 dopado com cromo.