

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Por

DANIELA ALVES HORA

INFLUÊNCIA DO EXCESSO DE LÍTIO NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE LiBaPO_4 DOPADO COM ÍONS
LANTANÍDEOS

São Cristóvão – SE
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

“Influência do excesso de lítio nas propriedades estruturais e ópticas de LiBaPO_4 dopados com íons lantanídeos”

por

Daniela Alves Hora

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



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



Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
(DFI-UFS)



Prof. Dr. David Vieira Sampaio
(IF-UFAL)

São Cristóvão – SE
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa-POSGRAP
Programa de Pós-Graduação em Física – PPGFI

Ata da sessão pública de defesa da dissertação de mestrado da aluna **Daniela Alves Hora**, candidata ao título de mestre em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Ao décimo quinto dia do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e dois, às catorze horas, na sala virtual de endereço [https:// meet.google.com/icf-vexu-kab](https://meet.google.com/icf-vexu-kab), reuniram-se por web conferência, motivada pela pandemia COVID-19, os membros da banca constituída para examinar a candidata **Daniela Alves Hora**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores Marcos Vinícius dos Santos Rezende, presidente da banca, Ronaldo Santos da Silva e David Vieira Sampaio. Dando início aos trabalhos, o professor Marcos Vinícius dos Santos Rezende comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra à candidata. Esta, então, expôs oralmente o trabalho da dissertação intitulado “**Influência do excesso de lítio nas propriedades estruturais e ópticas de LiBaPO₄ dopados com íons lantanídeos**”. Concluída a exposição, a candidata foi arguida pela banca examinadora, que considerou a dissertação APROVADA. Assim sendo, deve a Universidade Federal de Sergipe expedir o respectivo diploma de mestre em Física, na forma da lei. Para constar foi lavrada a presente ata, que vai assinada pela Banca Examinadora. Cidade Universitária “Professor José Aloísio de Campos”, 15 de fevereiro de 2022.

Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende (DFI – UFS)
(Participação à distância por videoconferência)

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva (DFI-UFS)
(Participação à distância por videoconferência)

Prof. Dr. David Vieira Sampaio (IF-UFAL)
(Participação à distância por videoconferência)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Gisélia e José, ao meu esposo
Murilo e a minha filha Isabella.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me mostrar que os teus propósitos são maiores que os meus.

Aos meus pais, José e Gisélia, por serem referências de perseverança. Em especial a minha mãe, por não medir esforços para me ajudar na realização deste trabalho. Essa conquista é nossa, mãe. Aos meus irmãos, em especial Day e Daniel, que sempre estiveram ao meu lado na alegria ou na tristeza. A minha avó Maria, tias e primas, em especial a Lilliane, pelo ombro amigo nos dias mais difíceis ao longo dessa caminhada.

Ao meu esposo Murilo, por sonhar os meus sonhos como se fossem seus. Obrigada também pela paciência e pelo pai responsável, amoroso, que cuida tão bem da nossa pequena Isabella. A minha sogra Josilde, por todo carinho e incentivo de sempre.

Ao meu orientador, Dr. Marcos Vinícius dos S. Rezende, pela orientação e pelo conhecimento passado. Obrigada também por toda compreensão e incentivo durante todos esses anos. Saiba que sua ajuda foi primordial para a conclusão deste trabalho.

As minhas amigas desde a graduação (Bárbara, Karol), em especial as que se tornaram parte da minha família, minhas comadres Eliane e Valéria. Saibam que vocês foram importantíssimas no decorrer dessa trajetória turbulenta e feliz da minha vida.

As minhas amigas de longas datas, as quais tenho tanto carinho e respeito, Idalina, Kelly, Joelma e Carine, por sempre vibrarem minhas conquistas como se fossem de vocês.

Ao Alex e Ari por serem tão solícitos e por todas as discussões construtivas no decorrer deste trabalho. Obrigada também a todos os outros que compõe o Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF), exemplo de que a união faz a força.

A FAPITEC e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que aqui não foram mencionados, mas que de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

“O segredo dos que triunfam é um só: fazer ficar tudo certo, mesmo estando tudo tão errado”.

Pe Fábio de Melo

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Artigo relacionado à dissertação como autora:

- ✓ *D. A. Hora*, A. J. S. Silva, P.A.M. Nascimento, D.V. Sampaio, B. J. A. Moulton, R. S. Silva, M. V. dos S. Rezende, Effect of the amounts of Li⁺ additive on the luminescence properties of LiBaPO₄: Eu phosphor, Optical Materials, 89 (2019) 329 – 333. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.044>

Artigo não relacionado à dissertação como co-autora:

- ✓ A. S. Laia, *D. A. Hora*, M. V. dos S. Rezende, Y. Xing, J. J. R. Júnior, G. S. Maciel, M. A. R. C. Alencar, Comparing the performance of Nd³⁺-doped LiBaPO₄ phosphors as optical temperature sensors within the first biological window exploiting luminescence intensity ratio and bandwidth methods, Journal of Luminescence 227 (2020) 117524. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117524>
- ✓ A S. Laia, *D. A. Hora*, M. V. dos S. Rezende, Y. Xing, G. S. Maciel, M. A. R. C. Alencar, Nd³⁺-doped LiBaPO₄ phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: A new strategy to increase the sensitivity, Chemical Engineering Journal, 399 (2020) 125742. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125742>

RESUMO

Neste trabalho, foi investigado o efeito do excesso de lítio nas propriedades estruturais e ópticas do LiBaPO_4 puro e dopado como lantanídeos trivalentes (Eu^{3+} ou Tb^{3+}). As amostras foram produzidas via rota Sol-gel, usando como agente polimerizador o álcool polivinílico (PVA) e a glicose. A fase hexagonal do LiBaPO_4 foi confirmada através da Difractometria de Raios X (DRX). Foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos através da equação de Scherrer, os quais estão em escala nanométrica (17–39 nm). O excesso do Li^+ não influenciou de forma linear no tamanho médio dos cristalitos mas, como esperado, a temperatura sim. Com base nos espectros de emissão e excitação, foi possível investigar as propriedades fotoluminescentes dos fósforos LiBaPO_4 dopado com Eu^{3+} e Tb^{3+} . As amostras dopadas com Eu^{3+} com excitação em 251 nm apresentam uma emissão intensa em 464 nm (região do verde), referente ao Eu^{2+} e outro pico intenso na região do vermelho (616 nm), atribuído ao Eu^{3+} . Estas são decorrentes das elevadas absorções na região do UV (227 – 393 nm). Para o $\text{LiBaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$, ocorre uma excitação muito intensa na região UV (223 nm) e conseqüentemente espectros de emissão elevada, na região do verde (546 nm). Para este dopante, adição de Li^+ não influenciou significativamente na intensidade da emissão mais alta (546 nm), porém afetou nas suas transições eletrônicas. Em contrapartida, o excesso do Li^+ contribui para a redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, bem como para estabilização do Eu^{2+} no composto, como foi constatado pelas medidas de XEOL na borda L_{III} do Eu. Os espectros de XANES atribuíram sua forte absorção (6977 eV) ao Eu^{3+} , confirmando que o Li^+ não afetou na valência estabelecida do Eu.

Palavras chaves: LiBaPO_4 , Excesso de Li^+ , Sol-Gel, Lantanídeos Trivalentes, Fotoluminescência, XANES e XEOL.

ABSTRACT

In this work, we investigated the effect of Li excess on the properties of pure and trivalent lanthanides (Eu^{3+} or Tb^{3+}) doped LiBaPO_4 . LiBaPO_4 were prepared by the Sol-gel route using polyvinyl alcohol (PVA) and glucose as a polymerizing agent. The hexagonal phase of LiBaPO_4 was confirmed by X-Ray Diffractometry (XRD). The crystallite size were calculated at the nanometer scale (17–39 nm). The Li^+ excess did not influence the linear shape on the particle size. PL results reveals Eu exhibits an intense emission at 464 nm (green region) attributed to Eu^{2+} and another region referring to Eu^{3+} at red region (616 nm). For $\text{LiBaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$, there is a very intense excitation in the UV region (223 nm) and consequently later emission spectra, in the green region (546 nm). For Tb dopant, however, the Li^+ excess no contributes significantly to the highest emission (546 nm). On the other hand, the Li^+ excess contribute to the reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, as well as for the stabilization of Eu^{2+} in the compound, as verified by XEOL measurements at the L_{III} -edge. XANES spectra attributed its strong absorption (6977 eV) to Eu^{3+} , confirming that Li^+ did not affect the established valence of Eu.

Keywords: LiBaPO_4 , Sol-Gel, glucose, trivalent lanthanides ions, Photoluminescence, XANES and XEOL.

Sumário

1. Introdução e Objetivos	12
1.2 – <i>Objetivos</i>	14
1.2.1 – <i>Objetivo geral</i>	14
1.2.1 – <i>Objetivos específicos.....</i>	14
2. Revisão de Literatura	16
2.1. <i>Introdução.....</i>	16
2.2 – <i>Fosfato de lítio e bário (LiBaPO₄).....</i>	16
2.3 – <i>Íons Terras Raras</i>	17
2.3.2. - <i>Configuração Eletrônica dos Lantanídeos.....</i>	19
2.4. <i>Luminescência dos íons Ln³⁺.....</i>	20
2.4.1. <i>Luminescência do Eu³⁺.....</i>	25
2.4.2. <i>Luminescência do Tb³⁺.....</i>	27
2.5 – <i>Níveis de energia para os íons Lantanídeos</i>	29
2.6 – <i>Regras de seleção espectroscópicas</i>	33
3. Metodologia	37
3.1- <i>Introdução</i>	37
3.2. <i>Preparação das Amostras.....</i>	37
3.3. <i>Caracterização estrutural.....</i>	41
3.3.1. <i>Difração de Raios-X (DRX).....</i>	41
3.3.2. <i>A Equação de Scherrer e Cálculo de Tamanho de Cristalitos</i>	43
3.3.3 – <i>Fotoluminescência (PL).....</i>	44
4. Resultados e Discussões	53
4.1- <i>Introdução</i>	53
4.2 – <i>Caracterização Estrutural</i>	53
4.2.2 – <i>Tamanho do Cristalito.....</i>	57

4.3 – Caracterização Óptica.....	59
4.3.1 – Medidas de Fotoluminescência.....	59
4.3.2 Fotoluminescência do LiBaPO_4 dopada com Eu^{3+}	59
4.3.1 – Luminescência Óptica excitada por raios X (XEOL)	68
4.3.1 – Absorção de raios X e Luminescência Óptica excitada por raios X (XAS/XEOL)	70
5. Conclusões	74
5.1. Conclusões	74
5.2. Propostas para Futuros Trabalhos.....	77
6- Referências bibliográficas	80

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Nos últimos anos, diversos estudos a respeito de Diodos Emissores de Luz Branca (W-LED), têm sido bastante relatados, devido apresentarem uma grande eficiência luminescente, alto brilho, respeito ao meio ambiente, longa vida e baixo custo [1-5]. Em geral, um W-LED é formado pela combinação de um chip de LED azul com um fósforo que emite no amarelo, que normalmente é usado o YAG:Ce³⁺, cuja aplicação está disponível comercialmente. No entanto, apresentam algumas desvantagens, como baixo índice de reprodução de cor e estabilidade térmica reduzida [6].

Dessa forma, a fim de tornar mais eficiente a emissão da luz branca nos LED, estratégias para solucionar essas limitações vem sendo desenvolvidas, como por exemplo o uso de um LED no Ultravioleta-próximo (n-UV) combinado com diversos fósforos que emitam nas regiões vermelha, verde e azul. Entretanto, problemas como reabsorção de fluorescência e emissão de luminescência não uniforme são encontrados [7-8].

Contudo, tais problemas observados nesses LED baseados na mistura de vários fósforos podem ser solucionados com o desenvolvimento de um único fósforo que emita luz branca. E nesse caso, é necessário fazer o uso de apenas um fósforo co-dopado com vários íons, de forma que emita luz branca sob excitação de luz ultravioleta média [9]. Um bom exemplo desse tipo de fósforo é o LiBaPO₄, pois este quando dopado com Európio, emite luz branca [10, 11].

Diversos compostos com a base ABPO₄ apresenta propriedades luminescentes interessantes, dentre eles, os LiMgPO₄ [12], KmgPO₄ [13], LiBaPO₄ [14], KsrPO₄ [15] e NaCaPO₄ [16]. O LiBaPO₄, por sua vez, exibe excelentes propriedades de luminescência quando dopado com íons terras raras [10, 14, 17-19] e dentre os fósforos de ortofosfatos,

este tem recebido muita atenção principalmente para o uso potencial em LED [14, 17-18] e extensas aplicações em fósforos [20].

A potencialização das propriedades luminescentes desses materiais pode ser obtida mediante a utilização de diferentes condições de síntese, as quais provocam mudanças favoráveis na estrutura e como consequência, propriedades ópticas aperfeiçoadas. Recentemente, diversos estudos têm relatado que as propriedades luminescentes dos fósforos LiAl_5O_8 e LiSrPO_4 são influenciadas pela estequiometria do lítio [159-161]. Além desses, o trabalho anterior de HORA et al. [142] demonstraram a influência da concentração de lítio sobre as respostas luminescentes de LiBaPO_4 dopado com Eu.

A busca por materiais de alta qualidade luminescente vem possibilitando o desenvolvimento de várias rotas para reduzir a temperatura de cristalização, melhorar a pureza de fase etc. O método Sol-gel, por sua vez, tem atraído a atenção dos investigadores da área de materiais luminescentes por apresentar uma série de vantagens diante das demais rotas, já que nos permite sintetizar o material em pouco tempo e com temperaturas de calcinações menores, além de resultar em cristalitos em escalas nanométricas [21-24].

Recentemente, a glicose mostrou-se bastante eficiente na produção de diferentes compostos inorgânicos, como agente polimerizador [25-27]. O uso do PVA também tem sido empregado com sucesso a fim de produzir materiais magnéticos, biocompatíveis e luminescentes [28, 29].

Neste trabalho, amostras de LiBaPO_4 puro e dopados com (Eu^{3+} ou Tb^{3+}) com excesso de lítio foram produzidos a partir da rota de síntese Sol-gel utilizando PVA e glicose como agentes polimerizadores. A fim de analisar sua influência nas

propriedades estruturais e luminescentes a partir dessas condições de síntese empregadas na produção dessas amostras.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Estudar o LiBaPO_4 puro e dopado com íons Lantanídeos Trivalentes ($\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ e Tb) e com variação estequiométrica de Lítio (Li^+), bem como as propriedades luminescentes desse composto submetido a excitação com radiação UV, UV-próximo, raios X e Luz síncrotron.

1.2.2. Objetivos específicos

- i. Produzir nanopartículas de $\text{Li}_{1+x}\text{BaPO}_4$ ($x = 0.5, 0.10$ e 0.15) puro e dopada com Lantanídeos (Tb^{3+} e Eu^{3+}) via rota Sol-gel, usando glicose e PVA como agentes polimerizadores;
- ii. Verificar a influência da incorporação do dopante e excesso de lítio nas propriedades estruturais do LiBaPO_4 e estimar o tamanho médio do cristalito.
- iii. Investigar, o efeito da incorporação do dopante e excesso da estequiometria de lítio nas propriedades ópticas do LiBaPO_4 , propondo esclarecimentos com base na literatura.
- iv. Verificar a possibilidade de aplicação dos materiais produzidos em diodos emissores de luz branca quando exposto a radiação UV, UV-próximo e Luz síncrotron.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão de Literatura

2.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado o fosfato de lítio e bário, assim como uma breve descrição das propriedades luminescentes dos materiais, os íons ativadores da luminescência e os métodos de síntese empregados na produção do composto (LiBaPO_4).

2.2. Fosfato de lítio e bário (LiBaPO_4)

Materiais luminescentes à base de fosfato (ABPO_4) têm atraído interesse significativo devido apresentarem uma excelente estabilidade hidrolítica, térmica, química e forte absorção na região do ultravioleta-próximo (UV) e do visível. [30-31]. Além disso, tem aplicações consideráveis em vários dispositivos quando dopados com terras-raras, tais como lasers de estado sólido, comunicação óptica, painéis de plasma (PDP) e LEDs [32-35]. O composto LiBaPO_4 é um destes fósforos, o qual se destaca por suas excelentes propriedades luminescentes, que geralmente são exibidas quando este composto é dopado com íons terras raras, tais como Eu [10, 6], Ce [5], Tb [6], Dy ou Sm [10, 14].

Recentemente, ABPO_4 dopado com Eu^{2+} têm recebido muita atenção devido ao seu potencial na aplicação como novos diodos de emissão de luz branca (W-LED) [36], como $\text{LiSrPO}_4: \text{Eu}^{2+}$ [31], $\text{NaCaPO}_4: \text{Eu}^{2+}$ [37] e $\text{ABaPO}_4: \text{Eu}^{2+}$ ($A = \text{Na}, \text{K}$) [38]. Wu et al. [39] relataram que $\text{LiBaPO}_4: \text{Eu}^{2+}$ é um bom candidato na aplicação em W-LEDs, visto que apresenta maior estabilidade térmica do que o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$, que é o material disponível comercialmente.

As aplicações do LiBaPO_4 não se limitam apenas as aplicações em dispositivos luminescentes. Trabalhos realizados por Louati e Guidara [40] analisam as propriedades físicas do LiBaPO_4 , tais como, as propriedades elétricas, dielétricas e análise de sua condutividade iônica para aplicação como dispositivo em baterias de lítio.

O Fosfato de lítio e bário tem uma estrutura do tipo $ABPO_4$, onde A e B são metais alcalinos e alcalinos-terrosos, respectivamente. Ele tem atraído atenção significativa devido à sua grande diversidade estrutural, permitindo o ajuste fino de propriedades físicas específicas para novas aplicações. Esses compostos apresentam diferentes tipos de estruturas, dependendo do tamanho relativo e do número de coordenação (NC) dos átomos A e B. Além disso, esses ortofosfatos ternários, têm sido desenvolvidos como materiais ópticos eficientes devido a sua estabilidade térmica/química [5, 8, 41-48].

A partir da Figura 2.1 [49], é possível ver uma representação da estrutura do $LiBaPO_4$, o qual possui estrutura composta por uma célula unitária hexagonal com grupo espacial $P6_3$, com parâmetros de rede de sua matriz dada por $a = b = 5,1230 \text{ \AA}$ e $c = 8,6390 \text{ \AA}$ e com ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$.

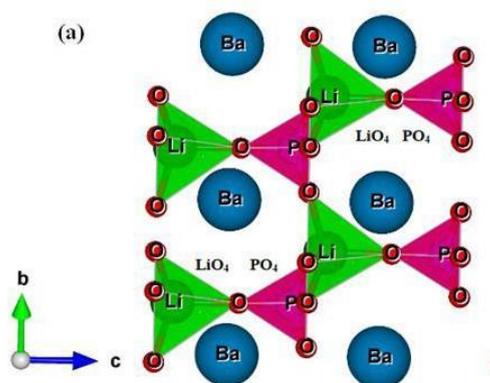


Figura 2.1. Estrutura Cristalina do $LiBaPO_4$, baseada na estrutura determinada por Kim, et al [49].

2.3. Íons Terras Raras

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o grupo dos Terras Raras (TR) compreendem dezessete elementos. Sendo composto pela série dos Lantanídeos (Ln), o qual vai do Lantânio (La) ao Lutécio (Lu), com número

atômico (Z) entre 57 e 71, juntamente com o Escândio (Sc, Z = 21) e o Ítrio (Y, Z = 39) [147].

Os terras raras são elementos químicos que se destacam dentre os demais por serem encontrados na natureza em seu estado oxidado e por isso recebe a denominação terra. Já o termo raras lhe é atribuído por sua difícil extração, devido em parte, apresentarem semelhanças químicas, dificultando a obtenção da sua forma pura. No entanto, com relação a quantidade, os íons terras raras são encontrados em grande concentração na natureza, sendo o Cério (66 ppm) e o Túlio (0,05 ppm) o mais e o menos abundante, respectivamente. Por isso, torna-se contraditória a denominação terras raras.[154-155].

Nas últimas décadas, íons terras raras usados como ativadores em diferentes hospedeiros têm atraído atenção considerável devido às suas aplicações em diversos campos tecnológicos, como materiais de conversão para células solares [156], amplificadores de fibra [157], lasers de estado sólido [50], detectores de radiação [51], dispositivos fotoelétricos [52] e armazenamento óptico de dados [53]. Além disso, esses elementos estão sendo usados em uma taxa crescente em diferentes terapias e aplicações diagnósticas na medicina moderna [54-55].

Apesar das propriedades químicas semelhantes entre os elementos Sc, Y e a série lantanídea, os Ln têm se destacado no mundo científico, por apresentarem excelentes propriedades físicas e químicas quando comparados aos demais metais. Visto que, os lantanídeos possui propriedades únicas relacionadas ao comportamento magnético e à absorção e emissão de luz [150]. E tais particularidades, são atribuídas as suas configurações que envolvem elétrons da camada mais interna $4f$ e por isso sofrem pouca influência do ambiente químico nos quais os íons estão inseridos [148,149].

Essas propriedades características dos Ln, acarretam numa vasta gama de aplicações como a composição de ímãs permanentes de alta eficiência (geradores eólicos, discos rígidos, autofalantes etc.) [151] e de materiais luminescentes (lâmpadas fluorescentes compactas, lâmpadas de LED, displays, marcadores, lasers etc.) [152-153].

2.3.1. *Configuração Eletrônica dos Lantanídeos*

Os Lantanídeos apresentam uma configuração eletrônica de forma genérica denominada por $[Xe]4f^{n+x} 5d^{1-x} 6s^2$, em que x adota 0 ou 1, $n = Z - 57$ (Z é o número atômico), tendo ciência de que o número atômico dos componentes Ln cresce de forma contínua a um elétron em sua configuração eletrônica relacionado ao orbital 4f (57, 58, . . ., 71), [47, 58].

Dentre os estados de oxidação 2+, 3+ e 4+ para os lantanídeos, os trivalentes (Ln^{3+}) se mostram mais estáveis eletronicamente, já que possuem a subcamada 4f parcialmente preenchida. Já as subcamadas 5s² e 5p⁶ são totalmente preenchidas. Espera-se que o orbital 4f tenha um tamanho radial menor que os orbitais 5s² e 5p⁶ e, conseqüentemente, os elétrons do seu orbital estão seguros com relação às interações fortes (os elétrons não participam ativamente das ligações químicas), como por exemplo, o campo ligante, por conseqüência, a matriz hospedeira causa pouca influência nas propriedades espectroscópicas e magnéticas [59, 60].

A configuração desses Ln^{3+} são determinados por $[Xe] 4f^n$, sendo $n = 0, 1, 2, 3, \dots, 14$ [47]. Dessa forma, a partir dessas condições é possível determinar as configurações eletrônicas da série dos Lantanídeos, apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Configuração eletrônica dos Lantanídeos.

Elemento	Símbolo	N ^o atômico (Z)	Configuração Eletrônica (Ln)	Configuração Eletrônica (Ln ³⁺)
Lantânio	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
Itérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

No presente trabalho são usados lantanídeos, o Európio e o Térbio, ambos na mesma valência, 3+.

2.4. *Luminescência dos íons Ln³⁺*

O fenômeno conhecido como Luminescência, é definido, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*, como sendo a emissão espontânea de

radiação por uma espécie que se encontra em estado excitado. Tal mecanismo de emissão radiativa se apresenta através do decaimento de elétrons que se encontram em um estado excitado e ao retornarem para o estado fundamental, ou seja, o estado de menor energia, provocando a emissão de um fóton de energia bem definida. A emissão de luz ocorre na faixa compreendida desde o ultravioleta ao infravermelho no espectro eletromagnético [61].

Diversos materiais podem apresentar o fenômeno luminescente, como compostos orgânicos e inorgânicos. Quando a exibição de luminescência parte de sólidos cristalinos, como exemplo de composto inorgânico, são geralmente nomeados de fósforos ou até mesmo, materiais luminescentes [63].

Nos sólidos cristalinos, os estados eletrônicos são formados em faixas de energias muito próximas umas das outras, nomeadas como bandas de energia. A partir desta composição, chamamos de banda de valência (BV) a última banda de energia preenchida por elétrons, enquanto a primeira banda de energia com estados disponíveis para os elétrons é denominada banda de condução (BC). A região entre a BV e a BC é a chamada banda proibida, que não disponibiliza estados para os elétrons, e o intervalo de energia entre estas bandas é mais conhecido como energia de gap ou band gap do material [62, 64 – 65].

A luminescência também pode estar associada aos chamados centros luminescentes. Sendo exemplos destes, íons dopantes, que podem permitir o aparecimento de estados eletrônicos que normalmente encontram-se na região da banda proibida e conseqüentemente provocam mudanças nas propriedades ópticas do sólido [66 – 67].

A excitação e emissão são duas partes distintas, mas que se ligam, no mecanismo da luminescência. No caso da excitação, é o resultado da absorção da radiação incidente pelos elétrons em estados fundamentais do sistema [1, 66-67]. No entanto, o processo de excitação pode ocorrer de formas distintas. Por exemplo, quando o fóton possui a mesma energia do band gap ou uma superior a ela, os elétrons da banda de valência absorvem radiação e vão para níveis eletrônicos da banda de condução, ocasionando um buraco na BV, ou seja, formando o denominado par elétron-buraco [68].

Em contrapartida, se a energia da radiação incidente for menor que a energia de gap do sólido, apenas os níveis de energia que se localizam dentro da banda proibida fazem parte do processo, isto é, a excitação encontra-se no centro luminescente, sendo estes, responsáveis pelos níveis eletrônicos disponíveis na região de gap [68].

No caso da emissão é produzida através da transição eletrônica do elétron excitado retornando ao estado fundamental, ou seja, ao estado de menor energia. E assim como na excitação, o processo de emissão também pode se desdobrar em formas diferentes, como pela recombinação direta do par elétron-buraco resultando numa transição chamada inter-banda, ou a partir do decaimento do centro luminescente liberando energia em forma de luz [1, 63, 66 – 67].

Existem diversas formas de obter a luminescência e estas estão atribuídas aos métodos de excitação utilizados. Na Tabela 2.2 tais fenômenos luminescentes e suas respectivas formas de excitação são apresentados [94].

Tabela 2.2. Fenômenos luminescentes [94]

Fenômeno	Tipo de Excitação
Fotoluminescência	Fótons de luz
Radioluminescência	Radiações nucleares, raios λ , partícula β , raios X
Catodoluminescência	Feixe de elétrons
Eletroluminescência	Corrente elétrica
Quimiluminescência	Energia química
Bioluminescência	Energia bioquímica
Triboluminescência	Energia mecânica
Termoluminescência	Energia térmica
Sonoluminescência	Ondas sonoras

Dentre os processos apresentados na Tabela 2.2, os que têm recebido maior atenção em estudos como um dos métodos mais utilizados na verificação de propriedades luminescentes em sólidos, são os de fotoluminescência e radioluminescência [71].

A luminescência dos íons lantanídeos é originada através de transições 4f – 4f (intraconfiguracionais) ou 5d – 4f (interconfiguracionais). As transições 4f – 4f são proibidas pela regra de seleção de paridade ou regra de Laporte. Entretanto, esta regra de seleção só é válida para o íon livre, de forma que, quando um íon lantanídeo é incorporado em uma matriz hospedeira, esta produz um campo cristalino, que pode influenciar no íon Ln e ocasionar uma quebra de simetria, acarretando um novo desdobramento nos níveis de energia desse íon, fazendo com que transições consideradas proibidas por regra de seleção passem a ser observadas, acontecendo então a emissão característica do íon.

Os espectros de emissões nas transições intraconfiguracionais, são caracterizados por linhas estreitas e bem definidas, visto que, os elétrons opticamente ativos nos íons lantanídeos trivalentes, localizam-se na camada 4f, que possui uma extensão espacial menor que a camada totalmente preenchida $5s^25p^6$, isto é, são encontrados em orbitais

mais internos, sendo assim, menos expostos ao campo cristalino, já que essas camadas mais externas os protegem, acarretando assim, numa pequena influência do ambiente químico nas propriedades eletrônicas desses íons, apresentando comportamentos similares em muitas matrizes hospedeiras [69].

No entanto, no caso das transições interconfiguracionais 5d – 4f, permitidas pelas regras de seleção, apresentam espectro de emissão com bandas largas devido à influência do campo cristalino sobre os orbitais 5d [69], já que estes são externos às camadas $5s^25p^6$ e, conseqüentemente, bastante influenciável pela matriz cristalina, apresentando assim, espectros de emissão diferentes, que dependem da matriz hospedeira. A partir da Figura 2.2 é possível ver o diagrama de níveis de energia dos íons Ln, bem como, suas respectivas transições eletrônicas.

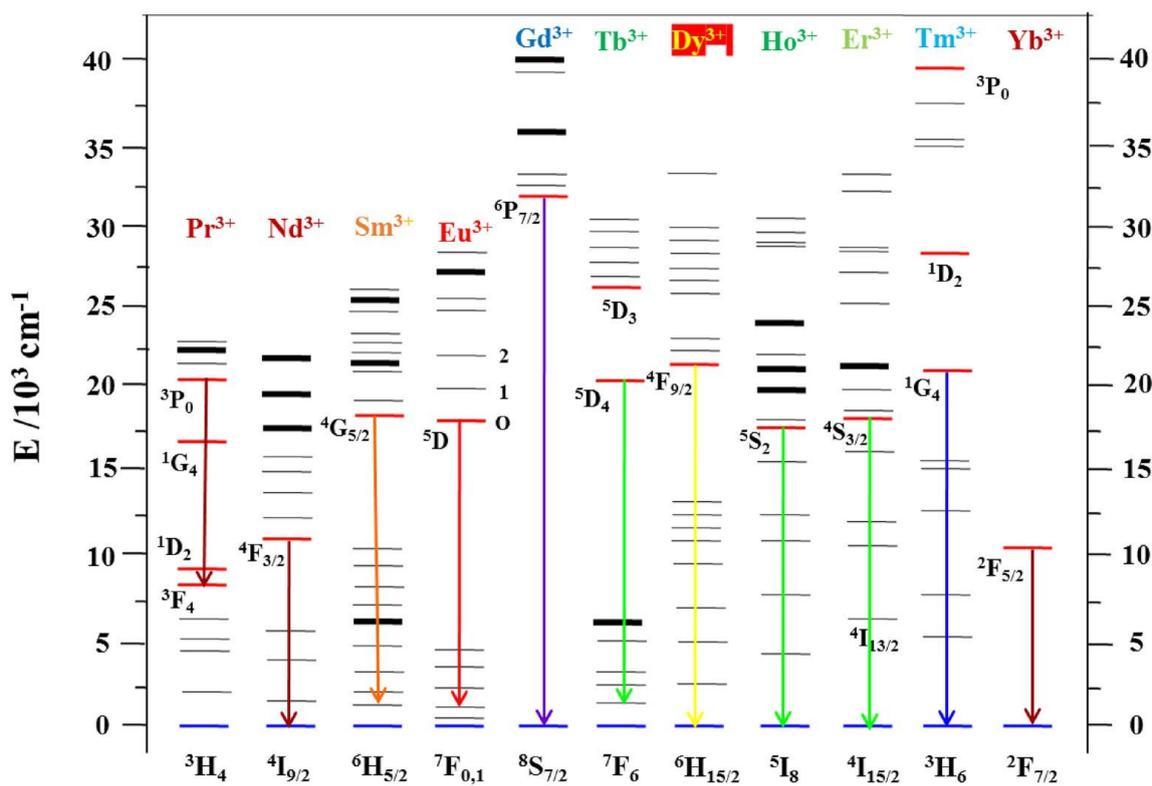


Figura 2.2. Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) [70].

2.4.1. *Luminescência do Eu³⁺*

Paul Emile Lecoq de Boisbaudran, em 1880, ao analisar o Gadolínio e Samário, verificou que as linhas espectrais não pertenciam a estes compostos e sim a um outro, ocasionando assim a descoberta do elemento Európio (Eu). Porém, os créditos da descoberta foram dados à *Eugene-Antole Demarçay*, em 1886, quando desconfiou que as amostras do elemento samário estariam contaminadas por um elemento estranho. Em 1901, o químico francês, isolou esse material e deu-lhe o nome de európio, com o intuito de homenagear o continente europeu. [81, 83].

O íon de Európio apresenta excelentes propriedades ópticas e diversas aplicações, principalmente na produção de materiais luminescentes, como luminóforo para iluminação e na área médica como sondas marcadoras biomoléculas, marcadores de aminoácidos e proteínas, dentre outras [82, 84].

Diversas pesquisas, a respeito da utilização do európio como dopante têm sido bastante recorrentes nos últimos anos, principalmente na sua forma mais estável, isto é, em seu estado de oxidação trivalente, destacando-se por apresentar uma grande eficiência luminescente no vermelho [73-80].

O Eu^{3+} , tem número de coordenação VII, configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$ e tamanho do raio iônico $1,010 \text{ \AA}$ [59, 85].

O íon Eu^{3+} , quando afetado pelo campo cristalino proveniente da matriz cristalina, exibem emissão na faixa do visível, decorrente das transições $^5\text{D}_0$ (estado excitado) para os estados $^7\text{F}_J$, onde os níveis J (Momento Angular Orbital Total) desdobram-se de 0 a 6 (Tabela 2.3) com emissão luminescente intensa na região do vermelho, conforme apresentado na Figura 2.2 [70]. Além destas transições citadas, têm-se mais algumas, que vão do estado excitado $^5\text{D}_1$ para os estados $^7\text{F}_J$, com J variando de 0 a 2, no entanto, estas são muito fracas quando comparadas com as outras [60].

Tabela 2.3. Características das transições para o Eu^{3+} [86].

Transição	Dipolo	Região (nm)	Características
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	D. E.	577-581	Transição não-degenerada
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	D. M.	585-600	Intensidade amplamente independente do ambiente químico
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	D. E.	610-625	Transição hipersensível
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	D. E.	640-655	Transição proibida, geralmente muito fraca
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	D. E.	680-710	Transição sensível ao ambiente do íon Eu^{3+}
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	D. E.	740-770	Transição proibida, raramente observada
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	D. E.	810-840	Transição raramente registrada
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	D. E.	550-565	Sensível ao ambiente químico
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	D. E.	530-540	Sensível ao ambiente químico
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	D. M.	524-528	Sensível ao ambiente químico

Normalmente, as transições são induzidas pelo mecanismo Dipolo Elétrico (D.E.), com exceção da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que ocorre por Dipolo Magnético (D.M.). Quando $J = 0$, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, resulta de estados não degenerados diante de qualquer simetria. Já que, pode acontecer a apresentação de mais de um pico na faixa que compreende esta transição, indicando com isto o número de sítios que o Eu^{3+} ocupa na matriz, bem como a presença de mais de uma simetria local ocupada por ele [88-89].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ acontece por dipolo magnético (D.M.) e não apresenta dependência com o campo cristalino da matriz, além de ocorrer diante de qualquer tipo de simetria. O que acarreta numa intensidade luminescente independente da simetria e do ambiente químico, o qual o íon está inserido. Além disso, quando sua emissão se destaca

com relação as demais transições, quer dizer que o Eu^{3+} ocupa sítios de alta simetria [61-63, 72, 90-91].

Em contrapartida, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ocorre devido o mecanismo dipolo elétrico, sua intensidade é bastante influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} e o meio em que está inserido, e por isso a transição é chamada de hipersensível. Além disto, ela pode fornecer informações a respeito da simetria local do íon, quando se apresenta como emissão dominante no espectro, implica dizer que o Eu^{3+} ocupa sítios de baixa simetria. [61-63, 72, 90-91].

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ também são induzidas pelo dipolo elétrico, no entanto apresentam emissões menos intensas quando comparadas com as transições com $J = 2$. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ são raramente observadas, já que se apresentam com baixa intensidade ainda que comparadas com transições com $J = 1$ [61-63, 72, 90-91].

2.4.2. *Luminescência do Tb^{3+}*

Em 1843, Mosander, um químico sueco, anunciava a presença do térbio (Tb), a partir da separação de outros minerais, tais como cerita, gadolinita, monazita, dentre outros [92-93]. Diversos estudos têm reportado a importância desse elemento quando utilizado como dopante em várias matrizes hospedeiras, pois acarreta numa gama de aplicações por apresentar luminescência intensa na região do verde [95-99], como por exemplo, lâmpadas fluorescentes, fósforos, além de ser um elemento ativador da luminescência verde, utilizados em tubos de imagens, como é o caso das televisões [101].

Este elemento apresenta resposta eficiente quanto à excitação de raios X, sendo dessa forma, utilizado como um fósforo de raios X e amplamente aplicado em LEDs (Dispositivos Emissores de Luz), na detecção de endósporos bacterianos, sondas luminescentes para geração de imagens endógena, entre outras [102]. Além do mais, pode

ser aplicado em ligas metálicas, como TbFeCo, as quais são utilizadas na criação de dispositivos eletrônicos.

O Térbio em seu estado de oxidação trivalente (Tb^{3+}), possui número de coordenação VII, configuração eletrônica $[Xe] 4f^8$ e tamanho do raio iônico 0,98 Å [59, 85].

O íon Tb^{3+} , quando influenciado pelo campo cristalino resultante da matriz hospedeira, tendo como principais transições as que vão do 5D_4 (estado excitado) para os estados 7F_J , nas quais os níveis J (Momento Angular Orbital Total) vão de 0 a 6 (Tabela 2.4) com luminescência na região do verde, como exibido na Figura 2.2 [70]. Alguns materiais apresentam também transições do estado excitado 5D_3 para os estados 7F_J , com J = 4,5 e 6. Porém, estas transições se apresentam com baixa intensidade e por isso pouco observadas.

Tabela 2.4. Características das transições para o Tb^{3+} [86].

Transição	Dipolo	Região (nm)	Características
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	D. E.	675-680	Sempre fraca
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	D. E.	660-670	Sempre fraca
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	D. E.	640-655	Sensível ao ambiente químico
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	D. E.	615-625	Forte atividade óptica
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	D. E.	580-600	Sensível ao ambiente Químico
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	D. M.	535-555	Hipersensível (Intensidade alta independente do meio)
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	D. E.	480-505	Sensível ao ambiente químico
$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	D. E.	365-390	Sensível ao ambiente químico

${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	D. E.	405-425	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	D. M.	429-446	Pouco influenciada pelo meio

A transição ${}^5D_4 - {}^7F_5$, acontece devido ao dipolo magnético, na região entre 535 nm e 555 nm, apresentando-se, geralmente, com alta intensidade luminescente e é bastante influenciada pelo campo cristalino produzido pela matriz hospedeira, a qual o íon está inserido e por isso é chamada de hipersensível. Dessa forma, é utilizada como sonda espectroscópica, podendo, assim, fornecer informações a respeito da simetria local do íon [100].

As transições ${}^5D_4 - {}^7F_J$, com $J = 6, 4$ e 2 , são ocasionadas devido ao dipolo elétrico, na faixa compreendida entre 480-505 nm, 580-600 nm e 640-655 nm, respectivamente, com emissão luminescente de média à intensa, e são influenciadas pelo meio que o íon se encontra. A transição ${}^5D_4 - {}^7F_3$ observada na região entre 615 nm e 625 nm, também ocorre por dipolo elétrico e exibe luminescência média. Esta apresenta forte atividade óptica. Já as transições ${}^5D_4 - {}^7F_1$ e ${}^5D_4 - {}^7F_0$, localizadas entre 660-670 nm e 675-680 nm, respectivamente. Estas, são dificilmente observadas, visto que apresentam pouca intensidade luminescente [59].

2.5. Níveis de energia para os íons Lantanídeos

Os níveis de energia e a configuração eletrônica para os átomos que possuem mais de um elétron, chamados de átomos polieletrônicos, como é o caso dos lantanídeos, são obtidos a partir do acoplamento *Russell-Saunders (LS)* e *spin-órbita (jj)*.

Os vários níveis de energia são definidos com base no acoplamento *LS*, no qual o termo $(2S + 1)$ representa a multiplicidade, \vec{L} aponta o momento angular orbital total, $S \rightarrow$ representa o momento angular spin total e $J \rightarrow$ o momento angular total. Os momentos

angulares orbitais e de spin são acoplados separadamente e, então, juntam-se \vec{L} com S para se adquirir $J = \vec{L} + S$, sendo que J assume valores de $(\vec{L} + S)$, $(\vec{L} + S) + 1$, ... $(\vec{L} - S)$ [103], tornando assim, possível, o desenvolvimento das configurações eletrônicas para os elétrons que estejam em camadas preenchidas ou parcialmente preenchidas, bem como o número de elétrons de cada camada [107].

As configurações eletrônicas são definidas a partir da expressão nl^m na qual m representa o número de elétrons opticamente ativos (número de elétrons da última camada), l é o número quântico do momento angular orbital (número quântico secundário, que representa a energia do elétron no subnível) e n é o número quântico principal (expõe o nível de energia do elétron no átomo).

Através das regras de *Hund*, é possível determinar o estado eletrônico de um átomo correspondente ao seu estado fundamental [104].

1ª regra – Multiplicidade máxima: A partir de uma configuração eletrônica, vários termos espectroscópicos podem surgir e o que apresentar maior valor de S , logo, também terá maior valor de $(2S + 1)$ (multiplicidade), indicando maior energia. [105].

2ª regra – Caso uma configuração apresente dois ou mais termos com valores de S iguais, o que possuir maior valor de \vec{L} , será considerado o de energia mais baixa.

3ª regra – Dado valores distintos de \vec{L} e S , o termo com o valor de J menor ($J = |\vec{L} - S|$) será considerado o de maior estabilidade, caso a subcamada esteja com menos da metade preenchida e o nível com o valor de J maior ($J = |\vec{L} + S|$) será tido como o mais estável se a subcamada estiver com mais da metade preenchida [106].

A partir das definições já abordadas, uma vez que o elemento possua configuração nl^m , os elétrons são organizados no subnível l (s , p , d , f ...), preenchendo preferencialmente os orbitais vazios e com os seus spins distribuídos de forma paralela. Para o átomo de Európio (58 elétrons), a configuração eletrônica para o seu estado de

oxidação $3+$ é $[Xe]4f^6$. Tendo ciência de que os subníveis l têm valores $0, 1, 2, 3, \dots$, os quais são descritos pelas letras s, p, d, f, \dots , respectivamente. Dessa forma, para o átomo de európio $l = f = 3$, conforme apresentado na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Nomenclatura de estados para valores distintos de $l \rightarrow$.

Valores	0	1	2	3	4	5	6
l	S	P	D	f	G	H	I

Sabendo que o número de orbital por subnível é $(2S + 1)$, resultando num total de sete orbitais, que podem ser acoplados com um máximo de 14 elétrons (visto que o Princípio da Exclusão de Pauli é levado em consideração). Assim, a fim de se obter o nível relacionado ao estado fundamental do átomo de európio, é necessário, inicialmente, encontrar os valores de $S \rightarrow$, $\vec{L} \rightarrow$ e $J \rightarrow$. Estes, são encontrados a partir do somatório de vetores de cada elétron i , com momento angular orbital l_i e momento angular de spin s_i , sendo os momentos angulares somados de forma vetorial, onde $j_i = l_i + s_i$, portanto, por definição,

$$\vec{L} \rightarrow = \sum_i \vec{l}_i \quad S \rightarrow = \sum \vec{s}_i \quad J \rightarrow = \sum \vec{j}_i \quad (2.1)$$

A configuração do íon Eu^{3+} , o qual tem $m = 6$, é apresentada na Tabela 2.6 [107-108]

Tabela 2.6: Diagrama para o Eu^{3+} .

$\vec{l}_i \rightarrow$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$\vec{s}_i \rightarrow$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Onde $s_i = \uparrow$ e $s_i = \downarrow$, equivalem a $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, respectivamente.

A partir da equação 2.1, temos que:

$$\vec{L} \rightarrow = \sum_i \vec{l}_i \rightarrow \Rightarrow \vec{L} \rightarrow = 3 * 1 + 2 * 1 + 1 * 1 + 0 * 1 - 1 * 1 - 2 * 1 - 3 * 0 = 3$$

$$S \rightarrow = \sum_i \vec{s}_i \rightarrow_i \Rightarrow S = \frac{1}{2} * 1 + 0 * 1 = 3$$

Segundo a definição, \vec{L} deve adotar as representações a seguir, conforme mostra a Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Símbolo de estado para valores distintos de \vec{L} .

Valores de \vec{L}	0	1	2	3	4	5	6
Símbolo de estado	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>

A partir da Tabela 2.7, temos que $\vec{L} = 3 = F$ e pela definição temos que a multiplicidade é descrita por $(2S + 1)$, logo:

$$2S + 1 = 2 * (3) + 1 \Rightarrow 2S + 1 = 7 \text{ e com isso o termo fica } ^7F.$$

Levando em conta a terceira regra, temos:

$(J \rightarrow = | \vec{L} - S |) \Rightarrow J \rightarrow = 3 - 3 \Rightarrow J \rightarrow = 0$, gerando assim, o nível de mais baixa energia para o íon Eu^{3+} , que neste caso é 7F_0 .

Temos a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^8$, para o íon térbio na valência 3+ (62 elétrons), portanto:

Tabela 2.8: Diagrama para o Tb^{3+} .

$\vec{l}_i \rightarrow$	3	2	1	0	-1	-2	-3
$\vec{s}_i \rightarrow$	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑

De forma similar aos procedimentos utilizados para íon európio trivalente, obtemos:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \rightarrow \Rightarrow \vec{L} = 3 * 2 + 2 * 1 + 1 * 1 + 0 * 1 - 1 * 1 - 2 * 1 - 3 * 1 = 3, \text{ pela Tabela}$$

2.8, temos que $3 = F$.

$$S \rightarrow = \sum_i \vec{s}_i \Rightarrow S \rightarrow = \frac{1}{2} * 1 - \frac{1}{2} * 1 + \frac{1}{2} * 1 = 3 \quad \text{e a}$$

partir da definição da multiplicidade que é descrita por $(2S + 1)$, encontramos $2 * (3) + 1 = 7$, sendo o termo 7F .

Tendo em vista que temos mais da metade dos orbitais preenchidos, pela 3ª regra definida por *Hund*, temos que $J \rightarrow = | \vec{L} \rightarrow + \vec{S} \rightarrow | \Rightarrow J \rightarrow = 3 + 3 \Rightarrow J \rightarrow = 6$, gerando assim, o nível de mais baixa energia para o íon Tb^{3+} , que neste caso é 7F_6 .

2.6. Regras de seleção espectroscópicas

As regras de seleção espectroscópicas definem se as transições ópticas são permitidas ou proibidas. Tais regras tomam como base a estrutura dos estados eletrônicos, bem como os seus respectivos números quântico orbital dos elétrons (l), spin ou pelo orbital do íon inserido na matriz hospedeira. Entretanto, devido à influência do campo cristalino, pode ocorrer a relaxação de algumas dessas regras. As mais relevantes são [47, 109]:

- i. Regra de Laporte, a mais impactante no estudo espectroscópico de materiais luminescentes, esta estabelece que transições entre estados de mesma paridade, ou seja, transições entre os subníveis $s-s$, $d-d$ e $f-f$, são ditas transições proibidas [1, 47, 66, 72, 90]. Como por exemplo os íons lantanídeos, é introduzido em uma matriz hospedeira, passa a sofrer influência do campo cristalino produzido pelo ligante, acontecendo assim, uma quebra de simetria, isto é, o centro de simetria é findado devido uma vibração assimétrica, sendo, portanto, tal transição conhecida como vibronicamente permitida [110].

A regra de multiplicidade de spin, a qual define que transições entre os estados de mesma multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$) são permitidas e quando há mudança nessa multiplicidade ($\Delta S \neq 0$) passam a serem proibidas. Entretanto, essa regra pode ser parcialmente relaxada,

devido a interação spin – orbita. Porém, apresenta baixa intensidade de emissão no espectro [90].

2.7. Rota de síntese Sol-Gel

O primeiro alcóxido metálico foi preparado a partir do tetracloreto de silício SiCl_4 e álcool por *Ebelmen* em 1846, obtendo um composto denso e transparente, quando ficou exposto à atmosfera. No entanto, esta descoberta, só teve seu reconhecimento na década de 30 quando *Geffcken*, utilizou essa rota de síntese na preparação de filmes finos, os quais foram desenvolvidos, ainda em 1930, pela companhia alemã de vidros *Schott* [62].

Nos dias atuais, têm se uma grande diversidade de rotas de síntese para serem usadas na produção de materiais com ampla aplicação na indústria. Dentre estas técnicas, temos como uma das mais relevantes, a reação de Estado Sólido, a qual vem sendo muito usada por ser altamente competente na obtenção dos materiais desejados. Além disso, nessa rota, o uso do solvente não se faz necessário. Em contrapartida, precisa de elevadas temperaturas e várias etapas de calcinação [111-112].

O Processo Gel com Citrato [113-114] e Método Pechini [115-116] também são rotas bastante relevantes, amplamente empregadas na obtenção de compostos. Outra técnica de síntese bastante reportada na literatura, é Sol-gel, que é vastamente utilizada na produção de materiais orgânicos e inorgânicos [117-118].

O processo sol-gel convencional, quando comparado com as demais técnicas, como reação de estado sólido, se destaca devido ao menor tempo e baixa temperatura de síntese, proporcionando a produção de materiais com elevada homogeneidade e alto índice de pureza, além de eficiente controle do tamanho de partícula [123-124], já que, à baixos graus de temperaturas, resulta na redução de fases espúrias e melhora na cristalização do material [119-120].

No entanto, tradicionalmente, a síntese via processo sol-gel utiliza-se de precursores na forma de alcóxido metálico, os quais são empregados em conjunto com os demais reagentes. Tais precursores apresentam alguns prejuízos, tais como elevado custo e a nocividade ao meio ambiente. Por isso, a fim de reduzir essas desvantagens e otimizar esta rota, constantemente tem sido relatado a substituição desses alcóxidos por agentes polimerizantes como glicose, PVA (álcool polivinílico), água de coco, dentre outros [121-122, 124–126].

O processo sol-gel, baseia-se inicialmente, na formação do sol, ou solução coloidal (partículas entre 1 e 1000 nm) na qual as partículas encontram-se estáveis em um meio aquoso. Posteriormente, acontece uma transição do sol para o gel, na qual, por meio da evaporação, a parte líquida é reduzida, promovendo assim, a formação de uma rede sólida rígida e tridimensional de cadeias poliméricas, decorrente do agrupamento das partículas coloidais [127-130].

Capítulo 3

Metodología

3. Metodologia

3.1. Introdução

Todas as amostras do LiBaPO_4 puras e dopadas foram produzidas através da rota de síntese, sol-gel, usando PVA ou glicose como agentes polimerizadores.

Durante a produção dos materiais, foram realizadas caracterizações estruturais através da técnica de difração de raios X (DRX), a fim de determinar a fase cristalina desejada. Além disso, o acompanhamento do tamanho do cristalito dos pós produzidos foi feito através da equação de Scherrer.

A análise das propriedades luminescentes dos materiais foi realizada por meio da fotoluminescência (PL) e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL).

3.2. Preparação das Amostras

Nesse tópico são apresentadas as metodologias utilizadas na produção das amostras. Desde a preparação dos sóis aos pós.

As amostras foram produzidas no laboratório do Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF), no departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Através da rota de síntese Sol-gel (descrita na seção 2.7), utilizando PVA como agente polimerizador para amostras de LiBaPO_4 dopado com európio e para amostras do composto quando dopado com térbio, foi usado como agente polimerizante a Glicose Anidra. Os reagentes precursores utilizados na produção das amostras estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Regentes usados na produção da amostra pura. P. M. = peso molar.

Reagente	Marca	Fórmula	P. M. (g/mol)	P. (%)
Fosfato de Amônio B.	NEON	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,06	98,0
Cloreto de Bário	NEON	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244,26	99,0
Cloreto de Lítio	SIGMA-ALDRIC	ClLi	42,39	99,0
Glicose Anidra	NEON	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	99,5
Nitrato de Európio	IQ-USP	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	446,06	99,99
Nitrato de Térbio	IQ-USP	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	453,00	99,99

A forma como as amostras são preparadas e a concentração dos dopantes são aspectos importantes que controlam as propriedades luminescentes da cerâmica [142]. Por isso, diversos trabalhos têm associado um aperfeiçoamento na emissão do Eu com a co-dopagem com íons Li^+ nas amostras [131–135]. Como por exemplo, Gou et al. [136] apresentam um aumento na fotoluminescência (PL) em $\text{KsrPO}_4:\text{Dy}$ quando este é co-dopado com Li. Além disso, recentemente foi relatado uma sensibilidade da emissão de Eu, atribuída ao excesso ou déficit estequiométrico de Li no LiAl_5O_8 [137].

Portanto, no presente trabalho, além do processo de dopagem foi considerado um excesso de lítio, $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ln}_{0,01}$, com $1 \leq x \leq 1,15$, com intuito de observar este excesso do lítio na formação estrutural, bem como nas propriedades ópticas do composto dopado.

3.2.1. Amostras LiBaPO₄:Eu produzidas com PVA e variação estequiométrica de lítio

As amostras do LiBaPO₄ puro, bem como com variação estequiométrica de lítio e dopadas com Eu³⁺ foram preparadas pelo método sol-gel utilizando PVA como agente polimerizante.

Primeiramente, uma solução de PVA (Proquímios) foi realizada, dissolvendo 25g do álcool polivinílico em 250 ml de água destilada em um becker, a qual estava sobre agitação magnética (600 rpm) a uma temperatura de cerca de 100 °C, permanecendo até obter a formação de um gel denso e transparente.

Depois, pesou-se 0,005 g dos reagentes precursores (Tabela 3.1), com exceção da glicose anidra e do térbio, que foram depositados em um becker com 20 ml de água destilada, formando uma solução não homogênea (Sol – dispersão de partículas coloidais no solvente), sendo adicionada lentamente a esta, 10 ml de solução de PVA.

Em seguida, essa solução inicial foi colocada sobre agitação (400 rpm), a uma temperatura de 100°C por 6 horas, resultando na perda de água, acarretando numa solução mais densa e homogênea, isto é, acontece a passagem do Sol para o Gel (Gel – organização das partículas coloidais em uma cadeia polimérica por conta da influência dos processos químicos envolvendo o agente polimerizador, ou melhor, o PVA).

Posteriormente, esse Gel foi transferido para um cadinho e levado para calcinação, cuja temperatura foi de 1000°C por 2 horas, de forma que a parte orgânica contida nas amostras seja eliminada, que em seguida foram maceradas e convertido em pó. A Tabela 3.2 descreve as amostras dopadas com európio produzidas com suas respectivas proporções estequiométricas.

Tabela 3.2. Especificações das amostras dopadas com európio produzidas com excesso de Li⁺.

$Li_{(1+x)}Ba_{0,99}PO_4: Eu_{0,01}$
Li _{1,0} Ba _{0,99} PO ₄ : Eu _{0,01}
Li _{1,05} Ba _{0,99} PO ₄ : Eu _{0,01}
Li _{1,10} Ba _{0,99} PO ₄ : Eu _{0,01}
Li _{1,15} Ba _{0,99} PO ₄ : Eu _{0,01}

3.2.2. Amostras LiBaPO₄:Tb produzido com Glicose e variação

estequiométrica de lítio

Usando os reagentes de partida apresentados na Tabela 3.1, com exceção do PVA e do európio, 0,005 g/mol dos materiais foram pesados e depositados em um becker contendo 30 ml de água destilada, obtendo o Sol. A solução foi colocada sobre agitação (400 rpm) com aquecimento de 100 °C por aproximadamente 7 horas. Em seguida, a solução mostra uma consistência na forma de gel. O gel foi inserido em um cadinho e calcinado à 1000 °C e 1100°C por duas horas em um forno para eliminação de matéria orgânica e alcance da fase pura. Posteriormente, as amostras são transformadas em pó. A Tabela 3.3 descreve as amostras dopadas com térbio produzidas com suas respectivas proporções estequiométricas.

Tabela 3.3. Especificações das amostras dopadas com térbio produzidas com excesso de Li^+ .

$\text{Li}_{(1+x)}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4: \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,0}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4: \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,05}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4: \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,10}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4: \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,15}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4: \text{Tb}_{0,01}$

3.3. Caracterização estrutural

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Desde a descoberta dos raios X (século XIX), várias pesquisas têm se utilizado dessa radiação. Em 1912, Max Von Laue presumiu que havia a possibilidade de a partir da utilização dos raios X como fonte de radiação, investigar a estrutura de materiais. Visto que, as dimensões entre as distâncias interatômicas no cristal possuem os mesmos comprimentos de ondas dos raios X (10^{-10} m), possibilitando assim, a difração dos planos cristalinos referente a radiação incidida sobre eles (raios X) [138-139].

A partir dos conhecimentos abordados acima, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, tornaram evidente a partir de experimento, a estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl), além de formularem uma equação que permitia prever os ângulos em que seriam encontrados os picos de difração, bem como as intensidades máximas de difração deles, denominada “*Lei de Bragg*”, apresentada pela Equação 3.1 [138].

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde:

n : Números de planos cristalinos;

λ : Comprimento de onda da radiação incidente;

d : Distância entre os planos da estrutura cristalina;

$\sin \theta$: Ângulo de incidência dos raios X

A partir da Figura 2.5 é possível observar que após incidir raios X sobre os planos cristalográficos, tal radiação é espalhada. No momento em que esse espalhamento acontece de forma coerente, ocorrem interferências construtivas, ocasionando assim, a formação do padrão de difração atribuído a estrutura cristalina que compõe o composto [138-139].

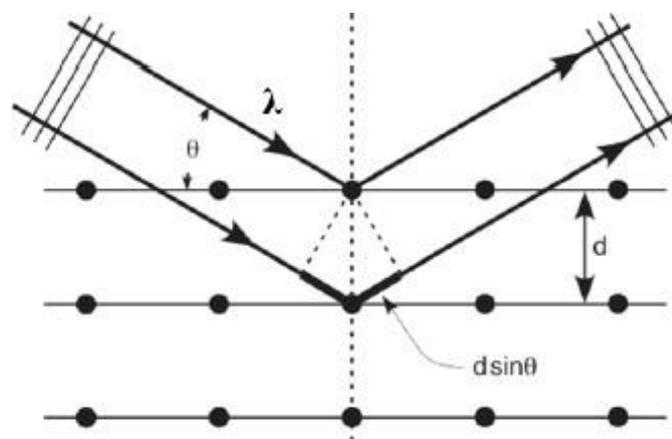


Figura 3.1: Ilustração de difração de raios X, de acordo com a lei de Bragg.

O processo de difração de raios X apresentado por um material cristalino na Figura 3.1, é demonstrado matematicamente pela Equação 3.1, citada anteriormente.

A difração de raios X foi usada para obtenção de informações estruturais das amostras preparadas neste trabalho. As medidas foram realizadas no Multilab – Labs Multiusuários do Polo de Novos Materiais – UFS, através do difratômetro Rigaku Ultima + RINT 2000/PC. As amostras foram inseridas em um suporte adequado, junto ao equipamento e posto a girar para impedir o surgimento de orientação preferencial nos espectros de DRX. Utilizando-se de uma fonte de cobalto ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$) para produção

dos raios X, as amostras foram verificadas variando o ângulo de incidência θ na forma; $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ num sistema contínuo com potência de 40 kV, amperagem de 40 mA e em temperatura ambiente.

3.3.2. A Equação de Scherrer e Cálculo de Tamanho de Cristalitos

Além da identificação da fase cristalina do material, a técnica de Difração de Raios X, também permite obter a estimativa do tamanho de cristalito a partir da equação de Scherrer [138], já que, utiliza desta tem base nas informações dos padrões de difração.

$$T \cong \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (3.2)$$

Sendo:

t : Estimativa do tamanho de cristalito;

k : Constante que depende da forma das partículas;

λ : Comprimento de onda da radiação incidente;

β : Largura na metade da altura do pico de difração (FWHM);

θ_B : Ângulo de difração ou Ângulo de Bragg.

O valor de β , O FWHM do pico de difração analisado, conforme ilustrado pela Figura 3.2 [158], pode ser dado pela Equação 3.3,.

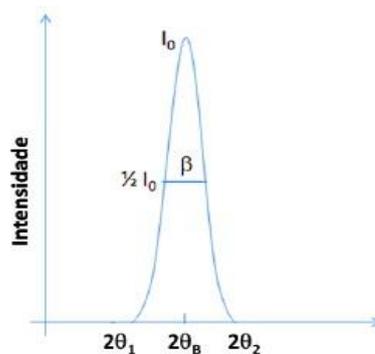


Figura 3.2. Modelo de Scherrer para o cálculo da estimativa do tamanho do cristalito [158].

$$\beta = \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (3.3)$$

A fim de estimar o tamanho do cristalito, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 3.2). Inicialmente, foi feito um ajuste para os cinco picos de maior intensidade apresentados nos padrões de difração de raios X das amostras, encontrando assim o ângulo de difração Θ_B e o valor de largura a meia altura (β). Em seguida, assumindo que os cristalitos possuem forma esférica $k = 0,89$ e que $\lambda = 1,70926 \text{ \AA}$, foi calculado o tamanho do cristalito para cada um dos cinco picos e depois foi realizada a média dos cinco valores encontrados.

3.4. Caracterização óptica

3.4.1. Fotoluminescência (PL)

O fenômeno da fotoluminescência está associado a emissão de luz de um material quando estimulado por fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho próximo.

Dentro do fenômeno fotoluminescente, existem os fenômenos associados a ele, como a Fluorescência e Fosforescência, que estão diretamente relacionados à duração da emissão luminescente do material, ou seja, o tempo que a luz fica sendo emitida após cessado o estímulo. E esse comportamento está atrelado a forma como os elétrons decaem no processo de emissão da luz, que é o que diferencia o processo de uma para a outra.

Quando o elétron volta de um estado excitado para outro estado, que muitas vezes é o estado fundamental, de mesma multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$), possui tempo de vida da ordem de $\tau = 10^{-10}$ s até $\tau = 10^{-7}$ s. Em contrapartida, na fosforescência, o elétron retorna de um estado excitado para outro de multiplicidade de spin distinta ($\Delta S \neq 0$) e posteriormente retorna ao seu estado fundamental. E esse processo tem duração na ordem de 10^{-6} a 1 s [71].

As medidas de fotoluminescência foram produzidas no Laboratório de Multiusuários II, no Departamento de Química da universidade Federal de Sergipe. Foi

usando um espectrômetro modelo FP – 8600, *Padrão de Rhodamine B*, fabricante: *Jasco Parts Center*, cuja fonte emissora é uma lâmpada de Xenônio para obtenção dos espectros de emissão e de excitação das amostras. Tendo em vista que, a quantidade de material usada está associada à intensidade exibida pelos espectros, todas as amostras foram realizadas com valores iguais de massa, as quais foram depositadas em um suporte específico para análise de sólidos no formato de pó de dimensões 3 x 10 x 19 *mm* modelo *FDA 808*.

3.4.2. *Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)*

Em 1920, *Fricke e Hertz* deram início aos estudos a respeito da absorção de raios X (X-ray absorption spectroscopy – XAS), no entanto, as explicações abordadas não eram satisfatórias e tais estudos só foram consolidados em 1970, por meio dos estudos de *Sayers, Stern e Lytle*.

A Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS) vem sendo desenvolvida paralelamente ao avanço de fontes de luz síncrotron, a qual teve seu início, experimentalmente, em 1940 e é de extrema importância para a XAS, já que com a mesma, a estrutura local de elementos pode ser estudada. Isto é, é possível obter dados a respeito da ordem local de átomos e íons, estado de oxidação, química de oxidação e química de coordenação, bem como verificar quais as espécies vizinhas ao elemento utilizado [158, 131].

A XAS é fundamentada na absorção de raios X por meio dos processos que compreendem a criação dos pares elétron-buraco no átomo, que são por meio de elétrons que após absorverem fótons de raios X suficiente para removê-lo do átomo, são ejetados para o *continuum* (fotoelétrons), deixando buracos em suas camadas eletrônicas, as quais são ocupadas de forma rápida, por meio da reestruturação dos elétrons no átomo e nesse processo de reorganização, elétrons de camadas mais externas preenchem os buracos

ocasionados nas camadas mais internas e a diferença de energia é liberada (fluorescência de raios X). Além disso, tal energia emitida pode ainda ser absorvida ao invés de emitida, e com isso, um segundo elétron pode ser ejetado do átomo (elétron Auger), como ilustrado na Figura 3.3.

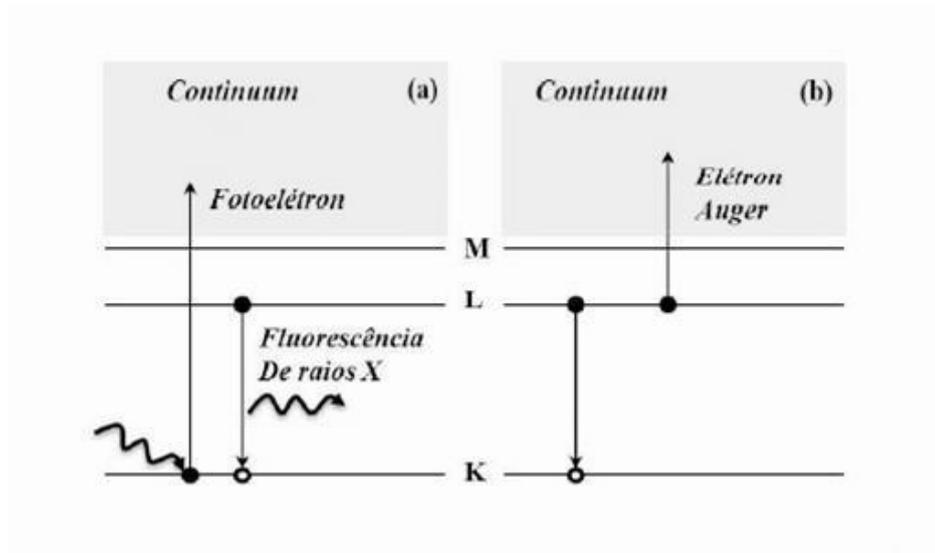


Figura 3.3: Processos de decaimentos: (a) Fluorescência de raios X e (b) Efeito Auger.

Uma vez que a energia do fóton de raios X incidente seja igual à energia de ligação do elétron, ocorre um intenso aumento no coeficiente de absorção resultando no que se chama de borda de absorção. Por isso, que na XAS, o coeficiente de absorção de raios X é analisado como função da energia nas regiões próximas e acima dessas bordas [158, 131].

Levando em consideração que o coeficiente de absorção de raios X, $\mu(E)$, é o quanto a radiação é absorvida pelo material em função da energia incidente sobre ele, utiliza-se a técnica de XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) para mensurar esse coeficiente de absorção, isto é, para detectar o sinal de XAS [132-133]. Dessa forma, o coeficiente de absorção, segundo a Lei de *Beer Lambert*, pode ser determinado pela Equação 3.4.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.4)$$

Em que, I_0 é a intensidade do feixe de raios X, que está sendo incidido sobre o meio absorvedor, de espessura x e é transmitido com intensidade I [131-132] como está ilustrado na Figura 3.4.

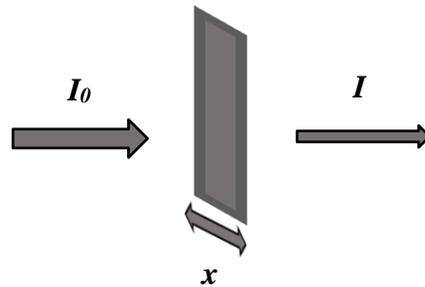


Figura 3.4. Representação do processo de transmissão de raios X por meio de uma amostra de espessura x .

A região de XAS é dividida em três regiões fundamentais denominadas como pré-borda, borda de absorção e a região de transições para o *continuum*. Esta, é subdividida em duas regiões, absorção de raios X próximo à estrutura da borda (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* – XANES) e a EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (Figura 3.5).

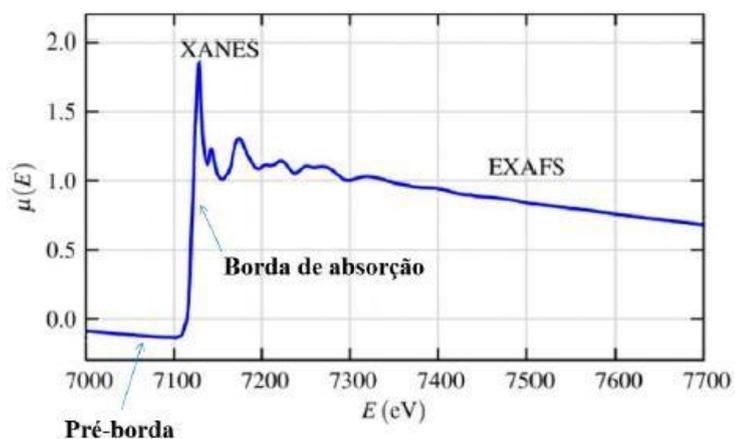


Figura 3.5 Espectro de absorção de raios X do FeO na região da borda K do Fe. Representação das regiões de pré-borda, borda e de transições para o contínuo (XANES e EXAFS). Adaptado de [158, 131].

As transições ocasionadas pela absorção de energia inferior à energia de ligação de um elétron mais interno ao átomo estão relacionadas à região pré-borda, a qual só acontece se o absorvedor dispuser de estados eletrônicos livres ou parcialmente preenchidos.

A região da borda de absorção é determinada a partir do forte crescimento da intensidade de absorção e acontece quando as transições são decorrentes de uma energia de excitação dos raios X incididos sobre o material igual ou superior à energia de ligação do elétron, que será ejetado da amostra depois dessa interação [158].

A região de transições para o *continuum* é dividida em duas regiões: XANES – a qual está contida até 50 eV além da borda e EXAFS, que está compreendida na região superior à 50 eV com relação a borda de absorção de uma das camadas do absorvedor.

A região de XANES nos fornece informações a respeito das características eletrônica do átomo absorvedor, tais como, estado de oxidação, tipo de ligante e ambiente de coordenação. A região EXAFS, que nos apresenta informações estruturais de curto alcance, como o número de coordenação e as distâncias interatômicas ao redor do átomo de interesse, permitindo uma estimativa da desordem local do sistema [134].

No presente trabalho, as medidas de absorção de raios-X foram realizadas em modo de fluorescência e para tal foi usado o detector de Ge da linha de absorção de raios X (XAFS2), na fonte brasileira de luz síncroton (Laboratório Nacional de Luz Síncroton), localizado na cidade de Campinas-SP. As medidas foram feitas somente das amostras na forma de pó, do LiBaPO_4 dopado com Európio e produzidas com PVA, as quais foram depositadas nos porta-amostras, com energia de excitação na borda L_{III} do Eu (6977 eV).

3.4.3. *Luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL)*

O fenômeno da luminescência óptica excitada por raios X (XEOL), é um tipo de radioluminescência, ou cintilação, o qual acontece por meio de vários processos, que

englobam a produção de pares elétrons-buracos, transferência de energia e relaxamento da rede, ocasionados devido a interação da radiação com a matéria.

Quando elétrons são promovidos para a banda de condução (maior energia) do material, devido a radiação de alta energia (raios X) incidida sobre eles, provocam a formação buracos na banda de valência. Tendo em vista que, esses elétrons tendem a retornar para seu estado de menor energia, eles sofrem vários processos de desexcitação, como transições não radiativas e radiativas, nas quais os elétrons perdem energia na forma de calor decaindo para o estado fundamental, sendo possível acontecer uma recombinação radiativa elétron-buraco, emitindo fóton.

A recombinação elétron-buraco de forma radiativa pode ocorrer de forma direta, como já foi citada, bem como de forma indireta. Isto é, ela pode produzir fóton que excitem centros luminescentes do material, que podem ser íons luminescentes dopantes ou defeitos provenientes do próprio material e estes decaírem radiativamente, produzindo a emissão de luz visível [135].

A XEOL é uma técnica que está relacionada a absorção de raios X e aos estudos de propriedades ópticas de materiais luminescentes. A qual, quando utilizada com radiação sincrotron, se torna mais eficiente, devido as vantagens dessa fonte radiativa, visto que ela é mais intensa quando comparadas com tubos convencionais, como por exemplo, tubo de Cobalto (Co), Cobre (Cu) [158].

Além disso, ela nos torna possível ajustar a ampla faixa de energia, permitindo escolher por regiões específicas (bordas de absorção) para excitação de elementos do material absorvedor [136]. Tais bordas de absorção equivalem à energia de ligação dos elétrons nas diversas camadas eletrônicas do elemento absorvedor [137].

A técnica de XEOL associada a XAS nos permite observar como a luminescência em função da energia de excitação de um determinado elemento se comporta, na região

da borda de absorção desse elemento estudado. E é com essa associação que podemos obter informações a respeito das propriedades ópticas e eletrônicas de um material.

As medidas de XEOL foram utilizadas com o intuito de estudar o comportamento luminescente do composto $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em função do excesso de lítio na produção desse material, todavia os espectros de emissão XEOL são atribuídos a emissão característica do dopante, que ocorre após a excitação por fótons de raios X. As medidas do espectro de excitação foram obtidas usando o arranjo experimental da linha de luz XAFS2 do LNLS, de forma simultânea à absorção de raios X (XAS/XEOL).

O sinal de XEOL foi coletado por meio de um arranjo com uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* R928 acoplada a uma fibra óptica (*Ocean Optics*). Já os espectros de XAS, adquiridos na região de XANES, tiveram seus sinais coletados por fluorescência (XAFS2). No caso dos espectros de emissão XEOL, os sinais destes foram recolhidos através de uma fibra óptica e um espectrômetro *Ocean Optics* HR2000.

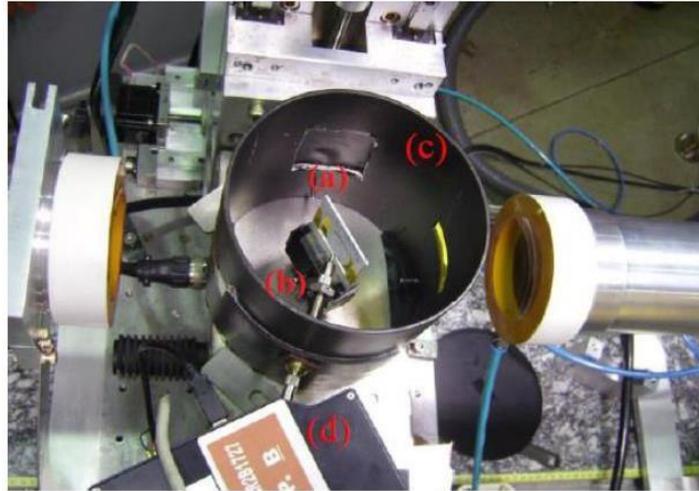


Figura 3.6: Arranjo experimental para medidas de XAS/XEOL e espectro de emissão na linha XAFS2. (a) porta-amostras. (b) fibra-óptica. (c) câmera escura. (d) espectrômetro. [158]

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

4.1. Introdução

Neste capítulo, os resultados constituirão de duas partes. Nesta parte inicial, serão apresentados os resultados pertencentes à caracterização estrutural, isto é, análise dos espectros de raios X das amostras com diferentes concentrações de Lítio do LiBaPO_4 pura, e dopadas com Eu ou Tb, além da análise do tamanho médio do cristalito das amostras.

Na etapa posterior, serão apresentados e discutidos os resultados a respeito das caracterizações ópticas, com variação estequiométrica de lítio e dopado com Eu e Tb.

4.2. Caracterização Estrutural

A partir da rota sol-gel apresentada na seção 2.7, foram produzidas amostras de LiBaPO_4 puro e dopado com Ln , com variação da concentração de lítio, com o intuito de verificar sua influência na estrutura do LiBaPO_4 . Para obtenção da formação da fase cristalina dessas amostras, utilizou-se da técnica de Difração de raios X (DRX).

4.2.1. Difração de Raios X

4.2.1.1. Difração de Raios X do $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4$: Eu_{0,01} (X=0,05, 0,10 e 0,15) produzido com PVA

A partir das Figuras 4.1 é possível verificar os padrões de DRX das amostras preparadas com variação da concentração de Lítio e dopadas com Európio. Todas as

amostras foram produzidas utilizando o PVA como agente polimerizador e calcinadas com temperatura de 1000 °C por 2 horas.

Todas as amostras estão de acordo com o padrão *JCPDs* No. 14-0270. Nenhuma fase secundária foi encontrada e o excesso de lítio não provocou alterações significativas na estrutura em nenhuma das amostras de LiBaPO_4 , porém estudos mais aprofundados precisam ser realizados para veracidade das informações extraídas. A ausência de fase espúria implica numa completa incorporação de íons dopantes pela estrutura do composto. Neste trabalho, o dopante Eu têm preferência de ser incorporado no sítio de Ba e isso é justificado por simulações atomísticas anteriores que justificam tal incorporação com a compensação de carga pelo anti-sítio Li_{Ba} [138].

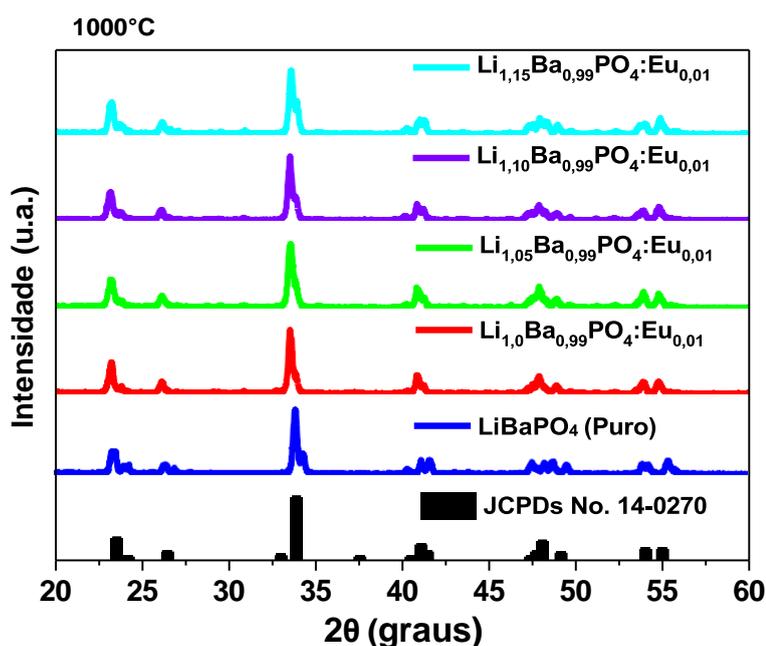


Figura 4.1: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopada com Eu^{3+} , calcinadas a 1000 °C/2h.

4.2.1.2. *Difração de Raios X do $\text{Li}_{(1+x)}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$ ($X=0,05, 0,10$ e $0,15$) produzido com glicose*

A partir das Figuras 4.2 e 4.3 é possível analisar os espectros de DRX das amostras preparadas com variação da concentração de Lítio e dopadas com Térbio. Todas as amostras foram produzidas utilizando a glicose como agente polimerizador e calcinadas com temperatura de 1000 °C e 1100°C por 2 horas, respectivamente.

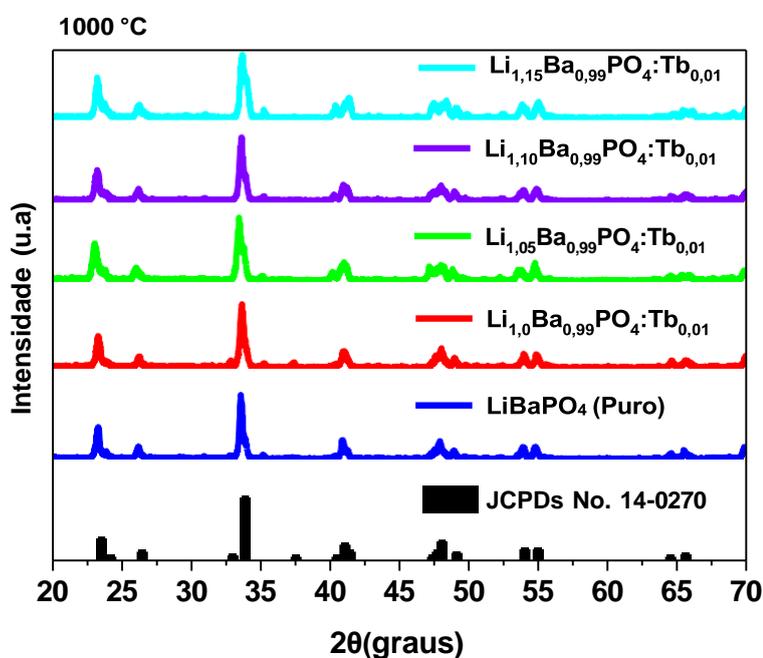


Figura 4.2: Espectros de DRX de amostras de LiBaPO_4 puro, com e sem variação estequiométrica de lítio usando Tb^{3+} como dopante, produzidas com glicose, calcinadas a 1000 °C/2h.

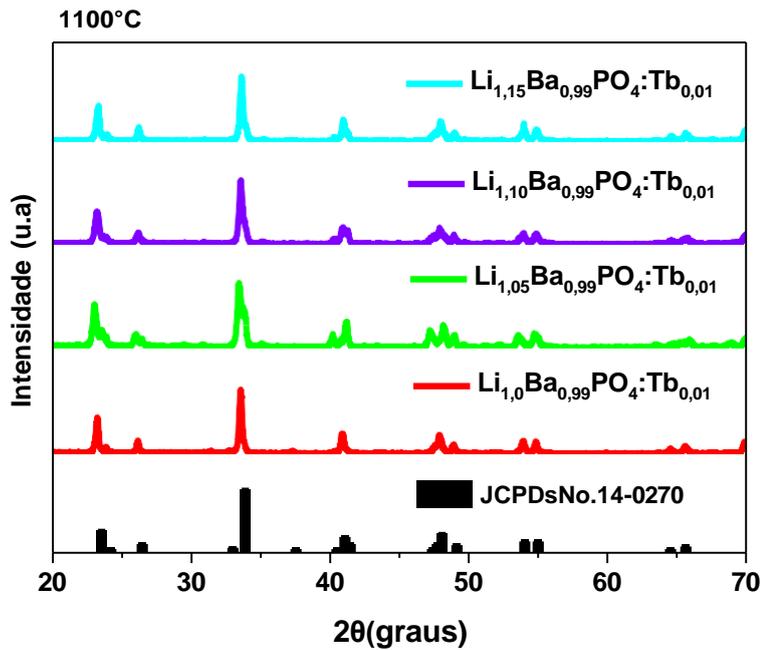


Figura 4.3: Espectros de DRX de amostras de LiBaPO_4 puro, com e sem excesso estequiométrico de lítio usando Tb^{3+} como dopante, produzidas com glicose, calcinadas a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A princípio, os padrões de todas as amostras estão de acordo com o padrão *JCPDs* No. 14-0270 e a incorporação dos íons Tb na estrutura do material ocorreu de forma eficiente. Contudo, a confirmação só pode ser feita com análises mais específicas. Visto que, tanto na figura 4.2 quanto na 4.3 é possível verificar a presença de alguns pequenos picos indesejados por volta de 27° , 35° , 52° , 63° e 70° para as amostras com excesso de lítio e que não correspondem à fase LiBaPO_4 . Estes, por sua vez, podem ser causados por diversos fatores como fornecimento de energia insuficiente para a formação da fase cristalina, excesso ou redução estequiométrica, dentre outros.

O aumento da concentração de Lítio pode ter sido o protagonista no surgimento desses picos mencionados acima e tais mudanças pouco expressivas na estrutura cristalina podem estar associadas à uma mínima deformação estrutural que a incorporação desse elemento de pequeno raio iônico pode ocasionar. Todavia, um refinamento se faz necessário.

Neste trabalho, espera-se que o dopante (Tb^{3+}) seja incorporado no sítio de Bário, já que possui raio iônico menor (0,98 Å) que o Ba^{2+} (1,42 Å). Além disso, o mecanismo de compensação de carga deve ser levado em conta enquanto o íon Tb^{3+} ocupa o sítio de Ba^{2+} [139].

4.2.2. Tamanho do Cristalito

Na Tabela 4.1, é possível observar a estimativa do tamanho médio do cristalito das amostras de $LiBaPO_4$ puras e dopadas com Eu e Tb, utilizando PVA e glicose, respectivamente. Ambas calcinadas a $1000^\circ C$ por 2 horas, com acréscimo da temperatura de $1100^\circ C$ para as dopadas com térbio.

As amostras apresentaram tamanhos nanométricos, com cristalito médio variando de 17 nm a 30 nm para as amostras dopadas com Eu e de 20 nm a 39 nm para as de Tb. O que implica dizer que a técnica Sol-gel usando o PVA ou a glicose como agentes polimerizadores foram eficazes na produção de nanopartículas.

Tabela 4.1: Estimativa do tamanho médio do cristalito da amostra pura e dopada $LiBaPO_4$ usando os agentes PVA e glicose. (C. M. = Cristalito Médio;)

<i>Temperatura ($^\circ C$)</i>	<i>Amostra</i>	<i>C. M. (nm)</i>
	$LiBaPO_4$	30
	$Li_{1,0}Ba_{0,99}PO_4: Eu_{0,01}$	17
1000°C	$Li_{1,05}Ba_{0,99}PO_4: Eu_{0,01}$	27
	$Li_{1,10}Ba_{0,99}PO_4: Eu_{0,01}$	20
	$Li_{1,15}Ba_{0,99}PO_4: Eu_{0,01}$	22
	$LiBaPO_4$	23
	$Li_{1,0}Ba_{0,99}PO_4: Tb_{0,01}$	25

1000°C	$\text{Li}_{1,05}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	22
	$\text{Li}_{1,10}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	24
	$\text{Li}_{1,15}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	20
<hr/>		
	$\text{Li}_{1,0}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	39
	$\text{Li}_{1,05}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	28
1100°C	$\text{Li}_{1,10}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	23
	$\text{Li}_{1,15}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$	37
<hr/>		

Ambas as amostras não apresentaram uma variação significativa do tamanho médio do cristalito com relação a variação da concentração de lítio (Li^+), apesar de terem sido produzidas com agentes polimerizadores distintos, PVA e glicose, respectivamente. Uma vez que podem estar relacionados ao tamanho de raio iônico do codopante.

Apesar do aumento da temperatura de calcinação para as amostras dopadas com térbio ter sido eficiente na eliminação do pico mais evidente indesejado em torno de 35° , mas não ter influenciado na diminuição do tamanho médio do cristalito, não faz dela a temperatura menos apropriada para calcinação do $\text{Li}_{1+x}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Tb}_{0,01}$. Já que, essa média do tamanho dos cristalitos está de fato relacionada ao composto em estudo.

Em contrapartida, as amostras dopadas com Tb calcinadas a 1000°C , apresentaram tamanho médio de cristalitos menores, mas a média do tamanho desses cristalitos está incluindo o pico indesejado, ou seja, não é uma estimativa de tamanho somente para o material em análise. Sendo, portanto, amostras menos indicadas para serem investigadas na caracterização óptica.

4.3. Caracterização Óptica

4.3.1. Fotoluminescência do LiBaPO_4 dopada com Eu^{3+}

A Figura 4.4 apresenta o espectro de emissão para as amostras de $\text{Li}_{x+1}\text{BaPO}_4$ dopado com Eu e com valores de $x=0, 0,05, 0,10$ e $0,15$, respectivamente, com excitação em 393 nm.

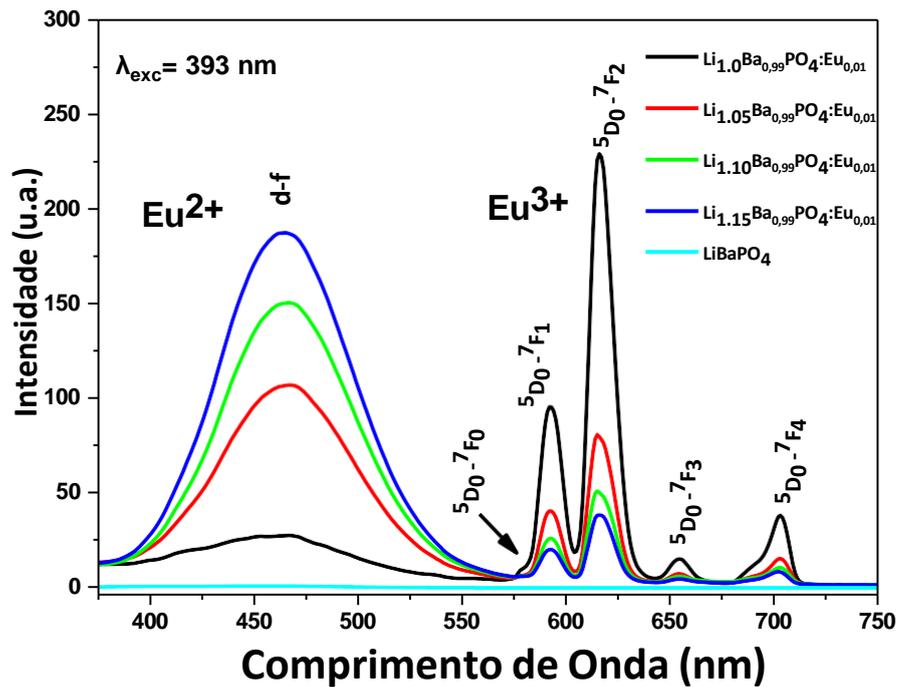


Figura 4.4. Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e realizados com mudança na concentração de Lítio.

É possível observar que, todos os espectros de emissão apresentam uma banda larga centrada em 466 nm, que é referente a transição $5d \rightarrow 4f$ do Eu^{2+} (com emissão no

verde) e várias faixas de emissão em 578, 592, 616, 655 e 703 nm, as quais são decorrentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$) dos íons de Eu^{3+} .

Dentre as transições atribuídas ao Eu^{3+} , a mais intensa para todas as amostras é a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, permitida por dipolo elétrico, localizada em 616 nm e responsável pela emissão no vermelho. Além disso, se mostrou mais intensa do que a transição dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, centrada em 592 nm. Sendo assim, pode-se afirmar que os íons Eu^{3+} estão situados em um sítio de baixa simetria e sem centro de inversão [145].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (578 nm), é decorrente do dipolo elétrico e proibida pela regra de seleção, visto que ocorre entre estados não degenerados ($J=0$). A presença de um único pico nesta transição indica que o Eu^{3+} está localizado em um único sítio [145]. Diante disso, pode-se concluir que a variação da concentração de lítio não contribui para o surgimento de sítios diferentes do Eu^{3+} ou a mudança na simetria dele na matriz do LiBaPO_4 . Entretanto, a concentração de lítio influencia na intensidade de emissão.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, centrada em 592 nm, é proveniente do dipolo magnético (DM), possui tripla degenerescência ($J=1$), ou seja, o seu estado de menor energia (7F_1) pode exibir até três desdobramentos de níveis. Além disso, é uma transição quase insensível ao ambiente químico [145]. O que quer dizer que, ao ser inserido na matriz cristalina uma maior quantidade do lítio, ela não sofre uma mudança significativa.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, situada em 655 nm, é proveniente do dipolo elétrico e proibida por regra de seleção. É apresentada com baixa emissão de intensidade, o que é algo esperado dessa transição, conforme já foi citado na seção 2.5.1. Dessa forma, é possível inferir que para qualquer concentração de lítio, tal transição aparece como linhas estreitas e de pouca intensidade de emissão.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, localizada em 703 nm, é decorrente do dipolo elétrico e proibida por regra de seleção [145]. Como pode ser observado, quando comparada com

a transição mais intensa (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), ela apresenta fraca intensidade de emissão e é bastante afetada pelo meio o qual o íon está inserido. O que é confirmado, quando observado a alteração na forma dos picos dessa transição no composto em estudo.

Pode-se verificar também que o espectro mostra uma banda larga localizada em 466 nm, a qual está é associada à transição permitida por dipolo-elétrico d-f dos íons Eu^{2+} . Dessa forma, apesar de ser sintetizado em atmosfera aberta, os dois estados de valência de Eu ($2+$ e $3+$) são estabilizados em $\text{Li}_{x+1}\text{BaPO}_4$. Além disso, é possível averiguar uma mudança na intensidade da emissão de Eu^{3+} e Eu^{2+} referente a variação da concentração de Li. Contudo, tal desempenho pode ser observado de forma mais detalhada por meio da Figura 4.5., com a área integrada dos espectros de emissão de fotoluminescência para as transições mais intensa do espectro de Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) e Eu^{2+} ($d \rightarrow f$), ambas em função do variação da concentração de Li.

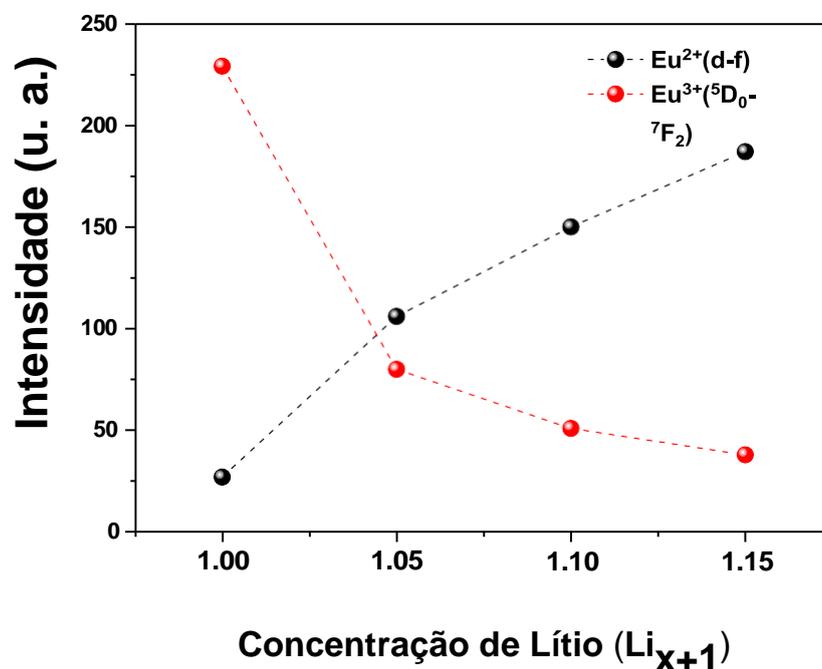
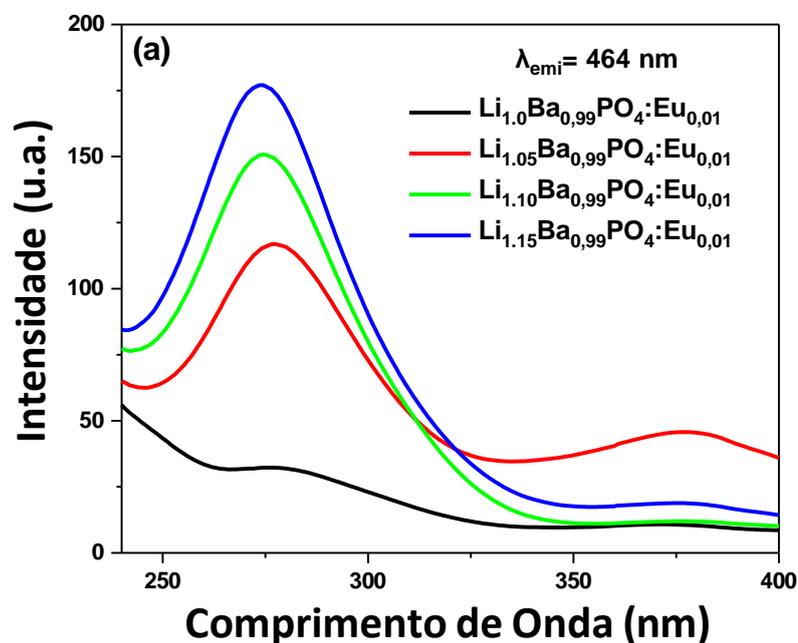


Figura 4.5: Área integrada dos espectros de emissão fotoluminescente atribuída as transições mais intensa do espectro de Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e Eu^{2+} ($d \rightarrow f$), ambas em função do variação da concentração de Li^+ .

Diante da Figura 4.5, pode-se notar que no momento em que a concentração de lítio aumenta, a intensidade do Eu^{2+} aumenta e a de Eu^{3+} diminui. E isso, pode estar apontando que o aumento do Li favorece a redução do estado de oxidação do Eu^{3+} . Tendo em vista que a literatura apresenta diversos fatores como responsáveis pela redução de Eu, como os tamanhos de partícula, agentes redutores etc. Além disso, o aumento de Li pode contribuir na aprimoração da cristalização, reduzindo o número de defeitos de superfície [143] e conseqüentemente tornar mais eficiente a emissão de Eu^{2+} .

Quando é monitorada a emissão em 464 nm (Figura 4.6), os espectros de excitação exibiram uma banda larga localizada em 275 nm decorrente das transições $4f \rightarrow 5d$ do Eu^{2+} . Esta banda de excitação está de acordo com os valores apresentados pela literatura para íons Eu^{2+} [6, 69, 11].

A partir da intensidade da banda atribuída a excitação do Eu^{2+} presente na Figura 4.6, pode-se verificar que o aumento da concentração de lítio é diretamente proporcional ao aumento da intensidade associada a esta banda. E isso pode estar atribuído ao processo de transferência de carga do oxigênio para o Eu^{2+} que o lítio favorece quando introduzido na estrutura cristalina. Vários trabalhos apontam essa eficiência de transferência de carga que o Li^+ desempenha para alguns compostos dopados com Eu^{3+} , aumentando significativamente a luminescência emitida pelo material [159-164].



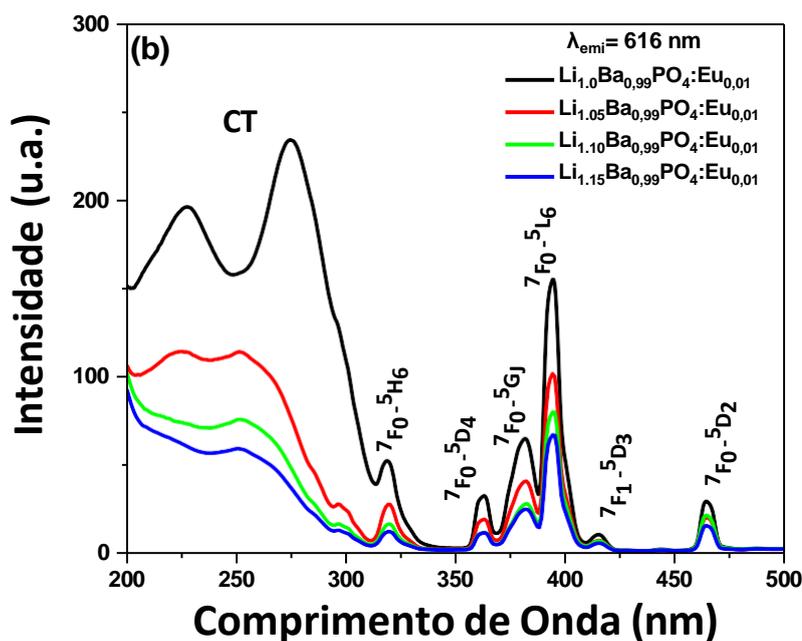


Figura 4.6: Espectros de excitação das amostras $\text{Li}_{1+x}\text{BaPO}_4$ dopadas com Eu, monitoradas em (b) 616 nm, devido à transição ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , e em (a) 464 nm, atribuído a transição d-f do Eu^{2+} .

Quando monitorado em 616 nm (Figura 4.6^b), o espectro de excitação é composto por bandas em duas regiões, de 220 a 300 nm, e outras entre 319 e 470 nm. A primeira banda de absorção, situada em 227 nm, é relacionada a transição de transferência de carga (CT) entre os íons Eu^{3+} e O^{2-} [142]. Tais interações entre Európio e Oxigênio são ocasionados pela transferência de elétrons de um orbital 2p do Oxigênio para um orbital 4f do Európio, conseqüentemente, são transições permitidas por regra de seleção [141]. Tal transferência de energia acontece por conta da interferência que o íon dopante provoca na estrutura cristalina. Isto é, sua existência afeta a simetria local, contribuindo para o mecanismo de transferência de energia [142].

A banda seguinte, em 275 nm, está localizada na posição igual da excitação do Eu^{2+} apresentada na Figura 4.6. Portanto, pode-se propor que tal banda esteja associada ao resultado da transferência de energia $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, devido à excitação do Eu^{2+} , o qual transfere sua energia para Eu^{3+} que por fim emite a luz [142].

As várias linhas estreitas verificadas em 319 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$), 362 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 382 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_J$), 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 415 nm (${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$) e 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) são atribuídas às transições intraconfiguracionais (4f \rightarrow 4f) do Eu^{3+} . Todas estas são ocasionadas por dipolo elétrico [140].

A partir dos espectros de excitação, pode-se observar uma diferença de intensidade entre os níveis 7F_0 e 7F_1 , nas quais as transições do nível 7F_1 são mais fracas do que aqueles do nível 7F_0 e isso é devido a povoação dos íons à temperatura ambiente sendo cerca de 35% povoando o nível 7F_1 e os 65% restantes, estão preenchendo o estado fundamental 7F_0 [145].

A transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ é a mais intensa no espectro de excitação na região ultravioleta/Visível, por conta da sua grande sensibilidade relacionada ao campo cristalino, sendo, portanto, uma das regiões (394 nm) mais interessantes para estudos de respostas luminescentes. Em contrapartida, a ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ é tida como hipersensível (J=2), no entanto sua hipersensibilidade não foi estudada em detalhes ainda [140]. E como pode ser observado, ela exibe a mais baixa intensidade de absorção dentre as transições.

As transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, se apresentam com baixa intensidade de absorção devido serem pouco afetadas com relação a mudança no ambiente químico [140]. Já a região espectral referente a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_J$ (J = 2,3,4,5,6), possui uma alta densidade de energia, dificultando a atribuição dos termos espectroscópicos $({}^{2S+1})L_J$ de forma segura [145].

4.3.1.1. *Fotoluminescência do LiBaPO_4 dopada com Tb^{3+}*

A partir das Figuras 4.7 e 4.8, é possível analisar os espectros de excitação e emissão das amostras de LiBaPO_4 dopadas com Tb^{3+} , calcinadas a uma temperatura de 1100°C por 2 horas.

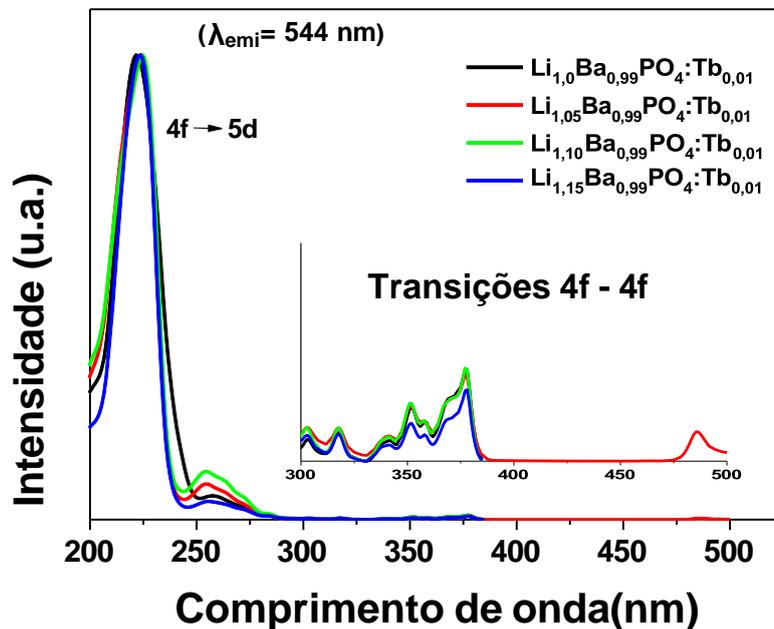


Figura 4.7: Espectros de excitação, monitorados com emissão em 544 nm, das amostras de LiBaPO_4 dopadas com Tb^{3+} , com variação da concentração de Lítio e calcinadas a 1100°C por 2 horas.

Os espectros de excitação das amostras, analisadas em $\lambda = 544$ nm, exibidos na Figura 4.7, apresentam-se na forma de duas bandas largas, uma localizada entre 200 nm – 250 nm e a outra na faixa compreendida entre 250 nm–300 nm. Estas, estão relacionadas a transições características do orbital 4f para o 5d do íon Tb^{3+} , nesse comprimento de onda mencionado [81, 82].

A primeira banda (200-250 nm), ocasionada por dipolo elétrico, apresenta-se de forma larga e intensa por ser uma transição 4f-5d permitida por regra de paridade. A transição posterior, situada entre 250 nm e 300 nm, também é atribuída ao dipolo elétrico. Devido ser parcialmente relaxada, é exibida com fraca intensidade de absorção [90].

As regiões de absorção mais intensas estão localizadas entre 220 e 250 nm, e isso está de comum acordo com o comprimento de onda de emissão de chips de LED ultravioleta médio, isto é, o fósforo, de fato, pode ser excitado por uma fonte de luz ultravioleta média [165].

As transições seguintes (300-500 nm) são intraconfiguracionais (4f-4f) e proibidas por regra de seleção. Se mostram no formato de bandas estreitas e com intensidade baixa de absorção, tendo em vista que, o íon Tb^{3+} possui diversos níveis com diferença energias muito pequena entre eles no nível 4f, conforme mostra a Figura 2.3, e por isso essas transições são difíceis de serem observadas no espectro.

As amostras produzidas com excesso de Li^+ não sofreram modificações importantes em suas intensidades de excitação. O que quer dizer que elas não são muito afetadas pelo ambiente, isto é, não sofrem grandes influências da adição de Li^+ mesmo com a alteração na estrutura da matriz cristalina, que o aumento de lítio provoca.

Com base nas melhores condições apresentadas nos espectros de excitação foi realizado as medidas de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} . A partir da Figura 4.8, torna-se possível observar os espectros de emissão característicos do íon Tb^{3+} , das amostras em estudo, monitoradas com excitação em 223 nm.

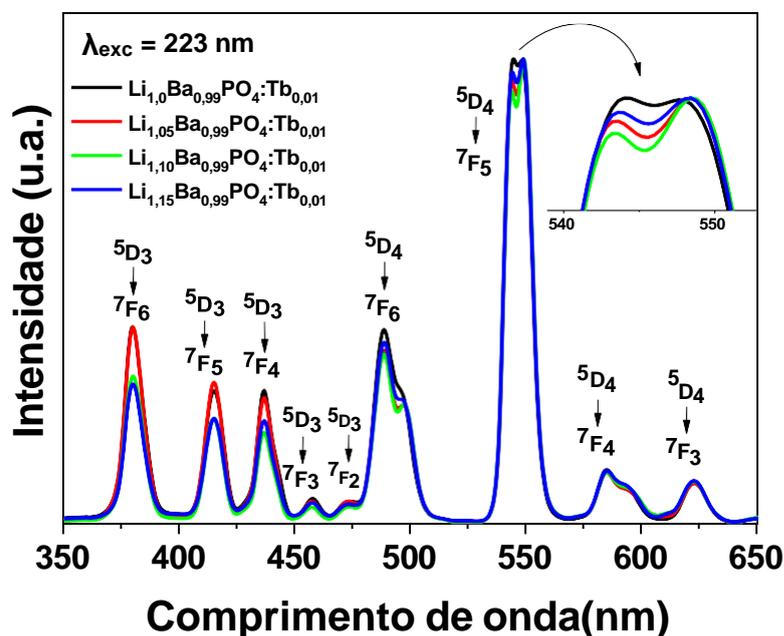


Figura 4.8: Espectros de emissão, monitorados com excitação em 223 nm, das amostras de LiBaPO_4 dopadas com Tb^{3+} , com variação da concentração de Lítio e calcinadas a 1100°C por 2 horas.

Pode-se observar a partir da Figura 4.8, que o espectro de emissão é formado por diversos picos em 380 nm, 414 nm, 436 nm, 457 nm, 471 nm, 488 nm, 545 nm, 583 nm e 621 nm referentes as transições ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$ e 2) e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$, respectivamente, emitindo de forma respectiva na região do azul e do verde. Pode-se analisar também que a intensidade das bandas de emissões localizadas entre 380 nm e 471 nm são bem mais baixas comparadas as que estão situadas entre 480 nm e 650 nm e isso é justificado pelo relaxamento cruzado dos níveis de energia como o de ${}^5\text{D}_3$ para o ${}^5\text{D}_4$ [146].

Dentre as transições apresentadas nos espectros de emissão, nas ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ é possível identificar que houve uma influência significativa do aumento do Li nas intensidades de emissão dessas bandas, já que suas respectivas intensidades em geral diminuem. Sendo constatado assim, que se trata de transições muito sensíveis ao meio químico, ocasionado pela variação da concentração de lítio. Contudo, as transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6, 5, 4 \text{ e } 3}$ mostraram-se mais intensas no espectro de emissão, principalmente a ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, sendo estas transições coerentes com os picos de emissão do $\text{LiBaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ relatados por SUN et al. [18], com exceção das transições do nível ${}^5\text{D}_3$. Cujas ausências foram atribuídas à alta concentração do dopante (entre 2 e 12%) inserida na matriz hospedeira.

A partir da transição com maior intensidade de emissão (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), pode-se perceber que em geral, o aumento da quantidade de lítio não influencia de forma significativa na sua intensidade, visto que ela permanece praticamente com a mesma para todas as concentrações. Entretanto, o excesso de lítio está afetando a configuração da transição, como pode ser observado no detalhe da figura.

Fazendo uma análise da razão da intensidade entre esses picos (P_1/P_2) em função da concentração de Li^+ , podemos entender melhor o que está acontecendo. Em suma, a medida que vai introduzindo uma maior proporção de lítio na matriz hospedeira, a intensidade luminescente vai diminuindo. Entretanto, essa redução não está ocorrendo de forma uniforme para os dois picos, como poder ser observado no destaque do topo da banda da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ na Figura 4.8. E ainda não tem nada relatado na literatura que possa explicar essa defasagem. Dessa forma, propomos que a mudança na estrutura local por adição de Li, afeta nas transições eletrônicas do material dopado com Térbio.

4.3.2. *Luminescência Óptica excitada por raios X (XEOL)*

Com o intuito de verificar a influência do excesso de Li^+ na emissão do Eu sob excitação de alta energia, foram realizadas medidas de luminescência óptica excitada por raios-X (XEOL) na borda L_{III} do Eu (6977 eV), obtendo assim espectros de emissão dessas medidas.

A partir da Figura 4.9 pode-se verificar que os espectros de emissão XEOL apresentam comportamentos semelhantes aos espectros de fotoluminescência (PL), exibido na Figura 4.4, isto é, exibem picos de emissão Eu^{3+} e Eu^{2+} . Além disso, quando é feita a comparação entre os espectros de emissão do XEOL e de PL, é claramente observado um aumento relativo na emissão de Eu^{2+} .

Como pode ser analisado (Figura 4.9), todas as amostras apresentaram a emissão da banda de Eu^{2+} mais intensa que as linhas de emissão do Eu^{3+} . Dessa forma, pode-se inferir que, a excitação de alta energia colabora bastante para reduzir ainda mais o Eu, apesar de não se ter certeza se tal redução é apenas devido a medição (transitória) ou é de fato um efeito definitivo. Pois, faz-se necessário realizar medidas relacionando XAS e XEOL para obter informações mais precisas.

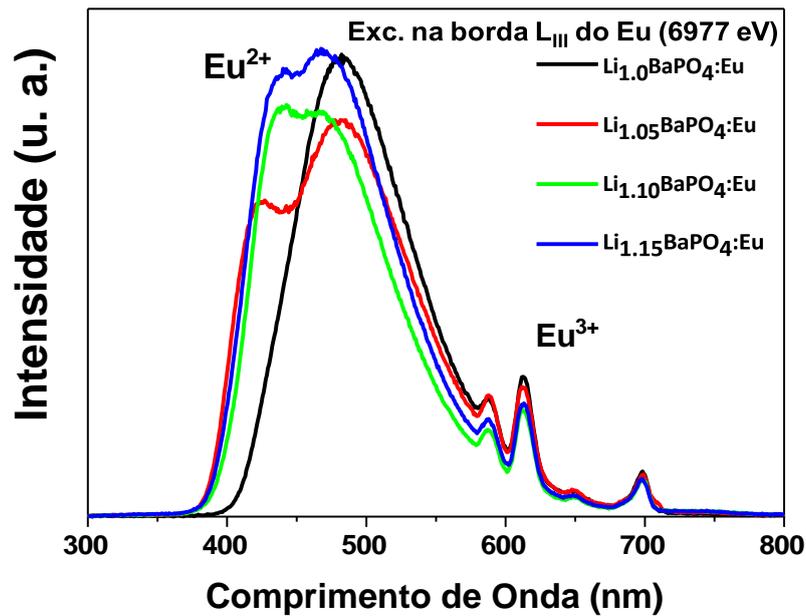


Figura 4.9: Espectros de emissão XEOL dos fósforos $\text{Li}_{x+1}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4$ dopados com Eu, com excesso de lítio e excitados em 6977 eV.

Pode-se perceber também que os espectros de emissão de XEOL do Eu^{2+} é nitidamente composta por duas bandas localizadas em aproximadamente 420 e 480 nm. Isso quer dizer que, têm-se a presença de dois sítios não equivalentes de Eu^{2+} . Essa divisão do nível de excitação 5d do Eu^{2+} é decorrente da forte influência do campo cristalino. Cada sítio de Eu^{2+} não equivalente tem sua própria simetria local que, conseqüentemente, tem uma diferente divisão do campo cristalino gerando diferentes picos de emissão associados às suas respectivas transições 5d-4f ou 4f-4f.

Além disso, as bandas de emissão do Eu^{2+} mudam com a quantidade de Li^+ . Tendo em vista que, quando a estequiometria do Li^+ está balanceada, a banda de emissão não apresenta uma divisão do nível 5d. Entretanto, com a adição do lítio, modifica a estrutura local e conseqüentemente, afeta o campo cristalino, modificando a probabilidade das transições acontecerem. De modo geral, é possível ver um alargamento da banda, isto é, decaimentos estão acontecendo com uma maior faixa de transições.

Uma vez que o material apresente fase espúria, tem-se Eu^{3+} nela e durante o processo de RL acontece a redução deste para Eu^{2+} , o qual é mais sensível ao ambiente cristalino e por isso vê-se essa nova banda referente a sua possível fase espúria.

4.3.3. XAS/XEOL

Nessa parte do presente trabalho, foram realizadas medidas relacionando XAS e XEOL, a fim de compreender o desempenho luminescente das amostras produzidas com excesso de lítio e dopadas com európio ($\text{Li}_{1+x}\text{Ba}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$), o que confirma a redução do Eu, como pode ser observado pela Figura 4.10. Portanto, tais medidas se resumem na excitação do material com fótons numa faixa de energia específica e de forma paralela foi feita a coleta da área integral do espectro luminescente, através de uma fotomultiplicadora.

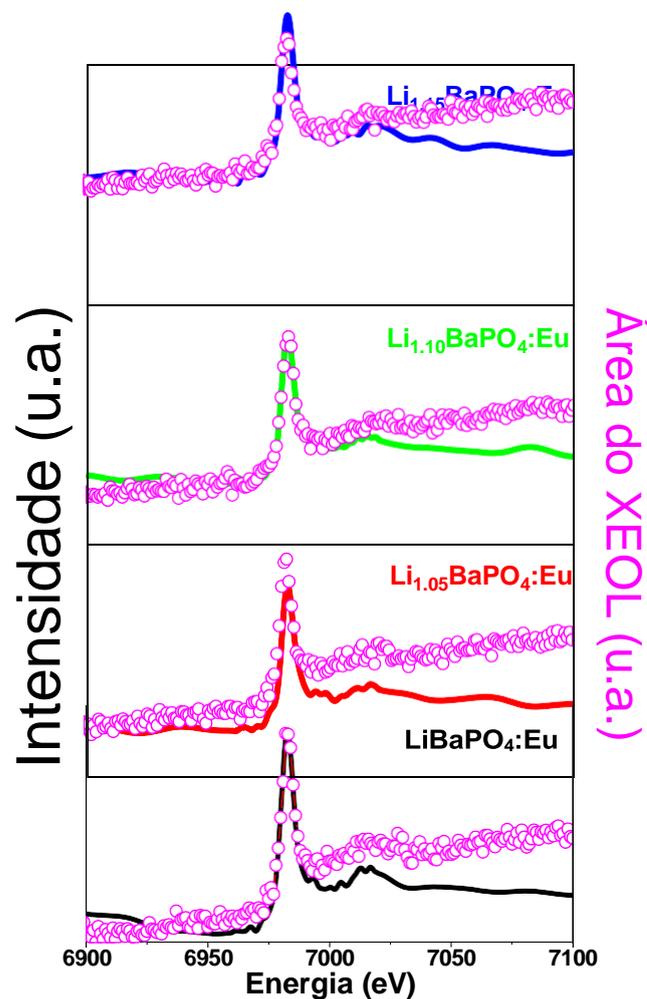


Figura 4.10. Curvas de XAS (linhas) e área de XEOL (círculos) das amostras LiBaPO_4 dopadas com Eu produzidas com variação estequiométrica de Li^+ excitados na borda L_{III} do Európio.

Os espectros XAS foram coletados na região de XANES, em torno da borda L_{III} - Eu, na linha XAFS2 do LNLS em modo de fluorescência, assim como pela área do espectro de excitação da luminescência dentro da mesma região de energia. E como pode ser analisado por meio da Figura 4.10, os espectros apresentam-se na forma particular dos espectros de XANES, no qual ocorre um aumento brusco na absorção por volta de 6977 eV, sendo atribuída ao elemento dopante (Eu^{3+}).

Dessa forma, vale enfatizar que os espectros de XANES apresentados são semelhantes, implicando dizer que a mudança da concentração de Li^+ nas amostras não influenciou na valência estabelecida do Eu. Os resultados exibidos em espectros de área da XEOL mostram que a luminescência das amostras cresce de acordo com a energia de excitação (Figura 4.10), o que é esperado, segundo a teoria fenomenológica de XEOL [144].

A teoria mencionada acima, relata que, depois de acontecer o processo de absorção, ocorre o relaxamento por meio da recombinação de portadores de carga (logo, quanto maior a energia de excitação, maior será também a quantidade desses portadores de cargas), os quais transferem energia suficiente (excitam) aos íons Eu e então ocorre o decaimento, originando os espectros de emissão XEOL, e esse comportamento na região da borda L_{III} do Eu, segundo a literatura, representa a formação de uma banda positiva [144].

Com o intuito de confirmam a presença de elementos Eu^{2+} observados nos espectros de fotoluminescência e de emissão XEOL, foi realizado o cálculo da derivada das curvas de absorção para todas as amostras, conforme ilustrado na Figura 4.11.

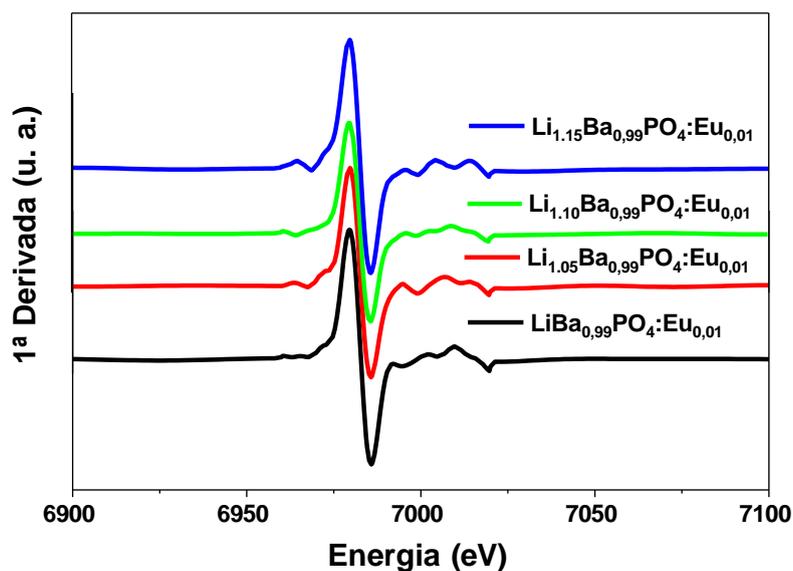


Figura 4.11: Derivada da área de XAS das amostras de $\text{Li}_{1+x}\text{Ba}_{0.99}\text{PO}_4$ dopadas com Eu, com diferentes concentrações de Li^+ e excitadas na borda $\text{L}_{\text{III}}\text{-Eu}$.

Como pode ser observado, os espectros da derivada da área de XAS apresentam um máximo em ~ 6973 eV e outro em ~ 6978 eV. Esses máximos nas curvas derivadas estão referindo-se às bordas de absorção das espécies Eu^{2+} e Eu^{3+} , respectivamente. Que podem ser facilmente identificadas, visto que apresentam bordas de absorção muito diferentes.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5. Conclusões

5.1. Conclusões

Baseado nos resultados estruturais de DRX, foi possível concluir que a rota de produção Sol-gel usando tanto o PVA quanto a glicose como agente polimerizador é bastante competente no alcance do LiBaPO_4 e eficiente na produção de amostras com excesso de lítio e dopadas com európio e térbio. Além disso, proporcionou cristallitos nanométricos que variaram entre 23 nm e 39 nm.

As amostras dopadas tanto com Eu^{3+} quanto com Tb^{3+} , obtiveram a formação da fase do LiBaPO_4 e apresentaram tamanho médio do cristallito de 21 nm, 23 nm e 39 nm, respectivamente.

Todas as amostras dopadas mostram espectros de fotoluminescência de acordo com a literatura, o que quer dizer que os íons terras raras foram de fato incorporados de forma competente na estrutura do composto.

A partir dos gráficos de excitação de Eu^{3+} e Eu^{2+} , é possível identificar claramente que a adição de Li^+ acarreta numa redução nas intensidades dos espectros de excitação para as amostras dopadas com Eu^{3+} e em contrapartida, o aumento da concentração de lítio é diretamente proporcional a intensidade para os espectros de excitação de Eu^{2+} .

De forma análoga aos espectros de excitação, os de emissão também exibiram intensidades distintas de emissão para os íons Eu^{3+} e Eu^{2+} . E esse comportamento foi investigado através da área integrada dos espectros de emissão de FL para as transições mais intensa do espectro de Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) e Eu^{2+} ($d \rightarrow f$), ambas em função da variação da concentração de Li. Sendo assim, observou-se que quando a concentração de lítio

aumenta, a intensidade do Eu^{2+} aumenta e a de Eu^{3+} diminui. E isso indica que o aumento do Li^+ influencia na redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} .

Nos espectros de excitação com emissão em 544 nm das amostras de LiBaPO_4 dopadas com Térbio, em geral a variação de concentração de Li^+ não provocou mudanças em suas intensidades de excitação de forma significativa, logo não foram afetadas pelo meio.

Os espectros de emissão com excitação em 223 nm, apresentaram maior sensibilidade ao ambiente químico afetado pelo excesso de lítio nas transições de emissão $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ que as $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, embora as transições do nível $^5\text{D}_4$ apresentem-se de forma mais intensa como a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.

A influência do excesso de Li^+ na emissão do Eu sob excitação de alta energia, foi verificada com sucesso, através de medidas de XEOL na borda L_{III} do Eu (6977 eV). A excitação de alta energia contribui para reduzir ainda mais o Eu.

Os espectros de emissão XEOL e PL são semelhantes, devido apresentarem bandas de emissão Eu^{3+} e Eu^{2+} , bem como, um aumento na emissão de Eu^{2+} e uma diminuição da emissão de Eu^{3+} .

Os espectros de emissão de XEOL do Eu^{2+} é claramente formado por duas bandas centradas em 420 e 480 nm porque apresentam uma divisão do nível de excitação 5d do Eu^{2+} que é ocasionada pela adição de Li^+ .

Os espectros de XAS apresentam-se na forma típica dos espectros de XANES, nos quais ocorrem um aumento brusco na absorção por volta de 6977 eV, sendo associado ao elemento dopante (Eu^{3+}) e a variação de lítio não afetou na valência estabelecida do Eu.

Os espectros de área da XEOL mostram que a luminescência das amostras aumenta de acordo com a energia de excitação, ou seja, a formação de uma banda positiva.

O excesso do lítio foi muito eficiente quando introduzido no composto dopado com Eu^{3+} , contribuindo para a redução, isto é, para Eu^{2+} , possibilitando uma emissão simultânea na região do verde e também no vermelho e conseqüentemente uma aplicação como W-LED.

5.2. *Perspectivas*

A partir desse trabalho foi possível investigar as propriedades estruturais e ópticas da matriz LiBaPO_4 com excesso de Lítio, dopada com Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Porém, diante dos resultados obtidos, é preciso realizar outras análises a fim de aprimorar o estudo presente. Além disso, realizar novas investigações, com o intuito de verificar as propriedades estruturais e ópticas do material sob diferentes aspectos.

Tornando-se necessário,

- ✓ Por meio do método de refinamento Rietveld, determinar os parâmetros estruturais do LiBaPO_4 .
- ✓ Investigar as respostas luminescentes e estruturais apresentada pelo LiBaPO_4 dopado com Tb^{3+} quando submetido à excitação com radiação síncrotron, através de medidas de XAS e XEOL.
- ✓ Produzir o composto dopado com Eu e co-dopado com Tb^{3+} com a quantidade mais eficaz de lítio obtida nesse estudo, com diferentes proporções entre eles, bem como com temperaturas de calcinação iguais e superiores à desse estudo.
- ✓ A partir da melhor proporção entre os ativadores e temperatura de calcinação, investigar os resultados luminescentes e estruturais desse material quando exposto à várias regiões de excitações em medidas de PL, tendo como objetivo a aplicação em W-LED.

6. Referências Bibliográficas

6- Referências bibliográficas

- [1] STEIGERWALD, D. A. et al., 2002, “Illumination with solid state lighting technology”, v. 8, p. 310 – 320, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics .
- [2] SHEU, J. K., 2003, “White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors”, V. 15, P. 18 – 20, IEEE Photonics Technology Letters.
- [3] SHUR, M. S., A. ZUKAUSKAS, A., 2005, “Solid-State Lighting: Toward Superior Illumination”, v. 93, p. 1691 - 1703, Proceedings of the IEEE.
- [4] KRAMES, M. R. et al., 2007, “Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting”, v. 3, p. 160 – 175, Journal of display technology.
- [5] LORENZ, K. et al, 2016, “Diodos Emissores de Luz e iluminação”, v. 39, p. 50 – 54, Gazeta de Física - Sociedade Portuguesa de Física (SPF).
- [6] CAO, Y. et al., 2015, “Synthesis, structure and luminescence characteristics of a novel red phosphor $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ for light emitting diodes and field emission displays”, v. 5, p. 65710 – 65718, RSC Advances.
- [7] ZHOU, J. et al., 2013, “Synthesis and tunable luminescence properties of Eu^{2+} and Tb^{3+} -activated $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{F}$ phosphors based on energy transfer”, v. 135, p. 20-25, Journal of Luminescence.
- [8] ZHANG, J. et al., 2015, “Luminescence of emission-tunable $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$, Sr^{2+} , Mn^{2+} phosphors with various Eu^{2+} centers for LED applications”, v. 637, p. 70 76, Journal of Alloys and Compounds.
- [9] P.A.M. NASCIMENTO, P. A. M. et al., 2019, “Luminescence varied by selective excitation in $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ -doped LiSrPO_4 phosphors for W-LEDs applications”, v. 96, p. 109369, Optical Materials.

- [10] TU, D. et al., 2011, “Photoluminescent properties of $\text{LiSr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{PO}_4\text{:RE}$ (RE = Sm, Eu) f-f transition phosphors”, v. 509, p. 5596, Journal of Alloys and Compounds.
- [11] JU, G. et al., 2014, “Investigation of the persistent luminescence of $\text{LiBaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ”, v. 29, p. 519–526, J. Mater. Res.
- [12] GAI, M.-Q. et al., 2015, “Synthesis of $\text{LiMgPO}_4\text{:Eu, Sm, B}$ phosphors and investigation of their optically stimulated luminescence properties”, v. 78, p. 48-52, Radiation Measurements.
- [13] PALAN, C. B. et al., 2016, “A novel $\text{KmgPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ (KMPT) phosphor for radiation dosimetry”, v.176, p. 106-111, Journal of Luminescence.
- [14] YANG, R. Y.; LAI, H. L., 2014, “Microstructure, and luminescence properties of $\text{LiBaPO}_4\text{:Dy}^{3+}$ phosphors with various Dy^{3+} concentrations prepared by microwave assisted sintering”, v. 145, p. 49 – 54, Journal of Luminescence.
- [15] ZHANG, Z. et al., 2015, “Synthesis and luminescence properties of novel $\text{KSr}(\text{PO}_4)\text{:Dy}^{3+}$ phosphor”, v. 269, p. 32 – 35, Journal of Alloys and Compounds.
- [16] XI, X. et al., 2015, “Color-tunable emission and energy transfer in $\text{NaCaPO}_4\text{:Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors”, v. 159, p. 280 – 283, Journal of Luminescence.
- [17] WEI, D. et al., 2012, “Luminescence spectroscopy of Ce^{3+} -doped AbaPO_4 (A=Li, Na, K) phosphors”, v. 108, p. 447 – 453, Applied Physics B.
- [18] SUN, J. et al., 2012, “Luminescent properties of $\text{LiBaPO}_4\text{:RE}$ (RE = Eu^{2+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) phosphors for white light-emitting diodes”, v. 111, p. 013101, Journal of Applied Physics.
- [19] YANG, R. Y., CHEN, K. T., 2014, “High thermal stability phosphor: Red-emitting $\text{LiBaPO}_4\text{:Sm}^{3+}$ ”, v. 55, p. 246, Materials Research Bulletin.
- [20] WANG, M. et al., 2018, “Luminescence properties of a novel bluish green long-lasting phosphor $\text{LiBaPO}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ ”, v. 194, p. 682–685, Journal of Luminescence.

- [21] LIU Y.; XU, C., 2003, "Influence of Calcining Temperature on Photoluminescence and Triboluminescence of Europium-Doped Strontium Aluminate Particles Prepared by Sol-Gel Process", v. 107, p. 3991 – 3995, The Journal of Physical Chemistry B.
- [22] XIAO, L. et al., 2011, "Preparation and characterization of power-like SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors by sol-gel process", v. 29, p. 39 – 43, Journal of Rare Earths.
- [23]. CELAN KORONIN, N., et. Al., 2015, "Structural and luminescent properties of Eu²⁺ and Nd³⁺-doped mixed alkaline earth aluminates prepared by the sol-gel method", v. 62, p. 304-311, Acta Chimica Slovenica.
- [24] GHOLAMI, A., MADDAHFAR, M., 2015, "Synthesis and characterization of novel samarium-doped CuAl₂O₄ and its photocatalytic performance through the modified sol-gel method", v. 27, p. 3341-3346, Journal of Materials Science: Materials in Electronics.
- [25] BEZERRA, C. S. et al., 2017, "The effects of cooling rate on the structure and luminescent properties of undoped and doped SrAl₂O₄ phosphors," v. 72, p. 71 – 77, Optical Materials.
- [26] SILVA, A. J. S. et al., 2018, "X-ray excited optical luminescence changes induced by excess/deficiency lithium ions in rare earth doped LiAl₅O₈", v. 199, p. 298–301, Journal Luminescence.
- [27] NASCIMENTO, P. A. M. et al., 2017, "Effects of X-ray irradiation on the luminescent properties of Eu-doped LiSrPO₄ phosphors produced using the sol-gel method with glucose", v. 113, p. 26 – 30, Journal of Physics and Chemistry of Solids.
- [28] LIU, T. et al., 2011, "Synthesis of La₂NiO₄ via a PVA-based route", v. 37, p. 3361-3364, Ceramics International.
- [29] KAYGILI, O. et al., 2014, "In vitro characterization of polyvinyl alcohol assisted hydroxyapatite derived by sol–gel method", v. 35, p. 239 – 244, Materials Science and Engineering: C

- [30] LIN, C.C. et al., 2010, “Versatile Phosphate Phosphors ABPO₄ in White Light-Emitting Diodes: Collocated Characteristic Analysis and Theoretical Calculations”, v. 132, p. 3020-3028, Journal of the American Chemical Society. .
- [31] WU, Z. C. et al., 2007, “Nanosized LiSrPO₄:Eu²⁺ phosphor with blue-emission synthesized by the sol–gel method”, v. 103, p. 415 – 418, Materials Chemistry and Physics.
- [32] S. P. PUPPLWAR, S. P., DHOBLE, S. J., 2015, “Photoluminescence properties of LiBaPO₄:M³⁺ phosphor for near-UV light-emitting diode (M = Eu and Dy)”, v. 30, p. 745-750, The Journal of Biological and Chemical Luminescence.
- [33] KIM, J. S. et al., 2014, “Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color Ba₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor”, v. 84, p. 2931-2933, Applied Physics Letters.
- [34] VANHEUSDEN, K. et al. 1996, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders”, v. 79, , p. 7983 - 7990, Journal of Applied Physics .
- [35] YE, S. et al., 2010, “Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties”, v. 71, , p. 1 - 34, Materials Science and Engineering R: Reports.
- [36] LIN, C.C. et al., 2009, “KbaPO₄: Ln (Ln=Eu, Tb, Sm) phosphors for UV excitable white light-emitting diodes”, v. 129, p. 1682, Journal of Luminescence.
- [37] RATNAM, B. V. et al., 2013, “Synthesis and luminescent features of NaCaPO₄:Tb³⁺ green phosphor for near UV-based LEDs”, v. 564, p. 100, Journal of Alloys and Compounds.
- [38] ZHAO, C., et al., 2014, “Thermally stable luminescence and structure evolution of (K, Rb) BaPO₄:Eu²⁺ solid-solution phosphors”, v. 2, p. 6032, Journal of Materials Chemistry C.

- [39] WU, Z. et al., 2008, "Optimization and Temperature-Dependent Luminescence of LiBaPO₄: Eu²⁺ Phosphor for Near-UV Light-Emitting Diodes", v. 156, p. H153, Journal of The Electrochemical Society.
- [40] LOUATI, B., GUIDARA, K., 2012, "Temperature and frequency dependent dielectric properties of lithium orthophosphate LiBaPO₄", v. 177, p. 838 – 843, Materials Science and Engineering B.
- [41] JU, G. et al., 2014, "Investigation of the persistent luminescence of LiBaPO₄:Eu²⁺", v.29, p. 519, Journal of Materials Research.
- [42] WANMAKER, W. et al.,1966, "Sensitization of Tb³⁺ luminescence by sn²⁺ and cu⁺ in alkaline earth phosphates, v. 8, p. 260 – 261, Applied Physics Letters.
- [43] PAQUES-LEDENT, M. -T., 1978, "Vibrational spectra and structure of LiB²⁺PO₄ compounds with B = Sr, Ba, Pb", v. 23, p.147 – 154, Journal of Solid State Chemistry.
- [44] LIANG, C. S. et al., 1993, "Compositionally induced phase transitions and nonlinear optic response in ABCO₄ crystal solution phases ALiPO₄ (A = Sr, Ba, Pb), v. 5, p. 597 – 603, Chemistry of Materials.
- [45] WAITE, M., 1974, "Luminescence of Alkali-Alkaline Earth-Phosphates Activated with Eu²⁺", v. 121, p. 1122 – 1123, Journal of The Electrochemical Society.
- [46] R. PATIL, R., MOHARIL,S., 2001, "Cu⁺ Luminescence in New Hosts", v. 187, p. 557 – 562, physica status solidi (a).
- [47] R. PATIL, et al., 2003, "Thermoluminescence in some copper-doped compounds", v. 199, p. 527 – 532, physica status solidi (a).
- [48] HANNAH, M. E. et al., 2012, "A Study of Blue Emitting Phosphors, ABPO₄:Eu²⁺ (A=Li, Na, K; B=Ca, Sr, Ba) for UV LEDs", v. 41, p. 19 – 25, ECS Transactions.

- [49] KIM, S.-C. et al., 2018, “The crystal structure and phase transitions of LiBaPO₄”, v. 83, p. 76 – 81, Solid State Sciences.
- [46] BRZYSKA W., W. Ozga, 1994, “Preparation and properties of rare earth element complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid”, v. 247, p. 329, Thermochemica Acta.
- [47] COTTON, S., 2006, “Lanthanide and Actinide Chemistry”, 1st ed., NY: John Wiley & Sons, New York.
- [48] ZHAO, F. et al., 2019, “Applications of rare earth Tb³⁺-Yb³⁺ codoped down-conversion materials for solar cells”, v. 248, p. 114404, Materials Science and Engineering B.
- [49] TANABE, S., 2006 “Optical properties and local structure of rare-earth-doped amplifier for broadband telecommunication”, v. 408, p. 675 – 679, Journal of Alloys and Compounds.
- [50] PETERMANN, K. et al., 2000, “Rareearth-doped sesquioxides”, v. 87, p. 973 – 975, Journal of Luminescence.
- [51] SOUZA, L. F. et al., 2017, “Dosimetric properties of MgB₄O₇: Dy, Li and MgB₄O₇: Ce, Li for optically stimulated luminescence applications”, v. 106, p. 196 – 199, Radiation Measurements.
- [52] ZHUANG, Y. et al., 2018, “Optical data storage and multicolor emission readout on flexible films using deep-trap persistent luminescence materials”, v. 28, p. 1705769, Advanced Functional Materials.
- [53] B.S. HAM, B. S. et al., 1997, “Frequency-selective timedomain optical data storage by electromagnetically induced transparency in a rareearth- doped solid”, v. 22, p. 1849 – 1851, Opt. Lett.
- [54] CHEN, Y. et al., 2014, “Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants”, v. 10, p. 4561–4573, Acta Biomater.

- [55] WAKABAYASHI, T. et al., 2016, “Antibacterial, antifungal and nematocidal activities of rare earth ions”, v. 174, p. 464 – 470, Biological Trace Element Research.
- [56] CONNELLY N. G., “Nomenclature of Inorganic Chemistry”, 1st ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [57] TEREZA S. M. et al., 2007, “Cério Propriedades catalíticas, APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E AMBIENTAIS”, v. 30, p. 2001 – 2006, Química Nova.
- [58] SAHU, I., 2016, Studies on the luminescence properties of dysprosium doped strontium metasilicate phosphor by solid state reaction method”, v. 27, p. 9094-9106, Journal of Materials Science: Materials in Electronics.
- [59] SIMON C., 2008, “Lanthanide and Actinide Chemistry”, p. 263, Awiley Series of Advanced Text-books.
- [60] KODAIRA C. A., 2003, “Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras”, 156 p., TESE (Doutorado em Química), USP.
- [61] YUKIHARA, E. G., McKEEVER, S. W. W., 2011 “Optically Stimulated Luminescence, Fundamentals and Applications”, John Wiley & Sons.
- [62] HORA, D. A. et al., 2016, “X-ray excited optical luminescence of Eu-doped YAG nanophosphors produced via glucose sol–gel route”, v. 42, p. 10516 – 10519, Ceramics International.
- [63] TILLEY, R. J. D., 2020, “Colour and the Optical Properties of Materials”, John Wiley & Sons.
- [64] SOLÉ, J. G. et al., 2005, “An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids”, John Wiley & Sons.
- [65] KNOLL, G. F., 2010, “Radiation detection and measurement”, John Wiley & Sons.
- [66] FOX, M., 2002, “Optical properties of solids”, American Association of Physics Teachers.

- [67] RONDA, C. R., 2007, “Luminescence: From Theory to Applications, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.
- [68] CARVALHO, I. S., 2021, “Estudo das propriedades estruturais e luminescentes dos compostos $Gd_3Al_5O_{12}$ e $(Y_{3-x}Gd_x) Al_5O_{12}$ dopados com Európio produzidos pelo sol-gel modificado”, 94 p., TESE (DOUTORADO EM FÍSICA), São Cristóvão.
- [69] VAN KREVEL J.W.H. et al., 1998, “Long Wavelength Ce^{3+} Emission In Y-Si-O-N Materials”, v. 268, p. 272-277, Journal of Alloys and Compounds.
- [70] DEJNEKA, M. J. et al., 2003, “Rare Earth-Doped Glass Microbarcodes”. Proceedings of the National, v. 100, p. 389 – 393, Academy of Sciences.
- [71] 2000, “An Introduction to Fluorescence Spectroscopy”. 1st ed. United Kingdom.: PerkinElmer, Inc., Web. 20 Dez. 2021.
- [72] ATWOOD, D. A., 2013, “The rare earth elements: fundamentals and applications, John Wiley & Sons.
- [73] AITASALO, T. et al., 2006, “Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} and R^{3+} Doped Calcium Aluminates, $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, R^{3+}$ ”, v. 110, p. 4589 – 4598, The Journal of Physical Chemistry B.
- [74] YAMAMOTO H., MATSUZAWA, T., 1997, “Mechanism of long phosphorescence of $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ and $CaAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ ”, v. 72-74, p. 287-289, Journal of Luminescence.
- [75] CHEN, J., 2008, “Influence of Precalcination and Boron-Doping on the Initial Photoluminescent Properties of $SrAl_2O_4: Eu, Dy$ Phosphors”, v. 8, n. 9, p. 3175-3179, Crystal Growth e Design.
- [76] XIAO, L., 2011, “Preparation and characterization of power-like $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphors by sol-gel process”, v. 29, p. 39 – 43, Journal of Rare Earths.

- [77] NAKAUCHI, D. et al., 2016, “Storage luminescence and scintillation properties of Eu doped SrAl₂O₄ crystals”, v. 176, p. 342 – 346, Journal of Luminescence.
- [78] SINGH D. et al., 2016, “Preparation and Photoluminescence Properties of SrAl₂O₄: Eu²⁺, RE³⁺ Green Nanophosphors for Display Device Applications”, v. 45, p. 2718-2724, Journal of Electronic Materials.
- [79] DONGZHOU, D. et al. “Effects of Li Co-Doping on The Luminescence Properties Of Lu_{0.8}Sc_{0.2}BO₃: Ce Polycrystals”. V. 546, Journal of Alloys and Compounds.
- [80] WANG ZHI, J. et al., 2013 “Improving Luminescent Property of SrIn₂O₄: Eu³⁺ By Co-Doped A⁺ (A = Li, Na, K) Or Sm³⁺”, v. 22, p. 047804, Chinese Physics B.
- [81] DIEKE, G. H., 1963, “Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals”, v. 38, n. 3, p. 399, American Journal of Physics.
- [82] JHA A. R., “Rare Earth Materials: Properties and Applications”, 329 p., New York. CRC Press.
- [83] SANTOS, T. S., 2008, “Emissão de luz em matrizes policristalinas de H₃BO₃”, p. 23, DISSERTAÇÃO (Mestrado em Física), São Cristóvão.
- [84] MONTEIRO, J. E., 2007, “Estudo das propriedades de matrizes de urânio dopadas com európio”, p. 36 – 43, DISSERTAÇÃO, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [85] SZABADVARY, F., 1988, “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, v. 11, Gschneidner Jr., K. A.; Eyring, L., eds.; Elsevier: Amsterdam.
- [86] CARNALL W.T. et al, 1988, “A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃”, v. 90 p. 3443, Journal of Chemical Physics.

- [87] REISFELD, R., 1990, "Spectroscopy and Applications of Molecules in Glasses, v. 121, p. 254 – 266, Journal of Non-Crystalline Solids.
- [88] THIM G. P., et al., 2003, "Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process", v. 171, p. 375-381, Journal of Solid State Chemistry.
- [89] BRITO H. F., 2000, "Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide", v. 303, p. 336-339, Journal of Alloys and Compounds.
- [90] J. H. L. Voncken, 2016, "Physical and chemical properties of the rare earths" p. 53 – 72, *The Rare Earth Elements*, Springer.
- [91] S. V. Eliseeva and J. C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences," *Chem. Soc. rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 189–227, 2010.
- [92] P. A. M., 2017, "influência das condições de síntese do LiSrPO₄ dopado com íons Lantanídeos Trivalentes nas propriedades ópticas", 116 p., DISSERTAÇÃO (Mestrado em Física), São Cristóvão.
- [93] Filho, P. C. S., et al, 2019, "Terras Raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações", v. 42, p. 1208-1224, Química Nova.
- [94] BROER L. J. F., 1945, "On the intensities, and the multipole character in the spectra of the rare earth ions", no 4, Physica XI.
- [95] PANSE, V. et al., 2015, "Luminescence investigation of novel MgPbAl₄O₂:Tb³⁺ greenemitting phosphor for solid-state lighting", v. 31, p. 893-896, Journal of Luminescence.
- [96] PITALE, S. S. et al., 2014, "Luminescence Investigations On LiAl₅O₈:Tb³⁺ Nanocrystalline Phosphors", v. 11, p. 341-34, Current Applied Physics.

- [97] PITALE, S. S. et al., 2014, "Cathodoluminescent properties and surface characterization of bluish-white LiAl_5O_8 : Tb phosphor", v. 109, Journal of Applied Physics.
- [98] HOSHINA, T., 1967, "Radiative Transition Probabilities in Tb^{3+} and Fluorescence Colors Producing by Tb^{3+} Activated Phosphors", v. 6, p. 1203-1211, Japanese Journal of Applied Physics.
- [99] CHANG-KUI, D. et al., 2011, "4f-5d Transitions of Tb^{3+} in Cs_2NaYF_6 : The Effect of Distortion of the Excited-State Configuration", v. 115, p. 9188 - 9191, The Journal of Physical Chemistry A. J. Phys. Chem. A.
- [100] THOMAS, K. S. et al., 1963, "Energy Levels of Tb^{3+} in LaCl_3 and Other Chlorides", v. 38, p. 2180-2190, The Journal of Chemical Physics.
- [101] RICHARDSON, F. S., 1983, "Electric Dipole Intensity Parameters for Lanthanide 4f-4f Transitions". The Journal of Chemical Physics, v. 79, p. 5735.
- [102] TEREZA S. M., 2007, "Cério: Propriedades analíticas, aplicações tecnológicas e ambientais", v. 30, p. 2001 – 2006, Química Nova.
- [103] KATRIEL, J., 1925, "Theoretical Interpretation of Hund's Rule", v. 84, Department of Chemistry Technion Israel Institute of Technology Haifa.
- [104] PURI P. R., SHARMA L. R., PATHANIA M. S., 2008 "Principle of Physical Chemistry", Vishal Publishing Company, pp. 104-107.
- [105] PARMESHWAR L. M., ANOOP S. M., et al., 2015, "A Simple Method for Obtaining Russell-Saunders Atomic Terms for Equivalent Electrons of n^2 Configuration", v. 4, p. 23-27, IISUniv.J.Sc. Tech.
- [106] NATARAJAN, S., SEVERINO F. O., 1997, "Algumas Considerações Sobre a Regra de Hund e a Estrutura Eletrônica de Átomos no Ensino de Química", v. 20, p. 313-318, QUÍMICA NOVA.

- [107] POWELL, R. C., 1998, "Physics of Solid-State Laser Materials", p. 31 - 82 e 294 - 337. 1st ed. New York: AIP Press e Springer.
- [108] "Física do estado Sólido", p. 261-262, 2000 1st 8ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros técnicos e Científico Editora S. A.
- [109] REBANE, K. K., 1970, "Impurity spectra of solids", New York: Plenum Press.
- [110] FOX, m., 2003, "Optical properties of solids", New York, Osford University Press, inc.
- [111] BONNEAU, P. R. et al., 1991, "Rapid solid-state synthesis of materials from molybdenum disulphide to refractories", v. 349, p. 510 - 512, Nature.
- [112] IKESUE, A. et al., 1995, "Synthesis of Nd³⁺, Cr³⁺ codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solido-State Lasers, v. 78, p. 2545 - 2547, Journal of the American Ceramic Society.
- [113] LIU, R. S. et al., 1990, "Synthesis of YBa₂Cu₄O₈ at one atmosphere oxygen pressure by the modified citrate gel process", v. 57, p. 920 - 921, Applied Physics Letters.
- [114] VAQUEIRO, P. et al., 1998, Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process", v. 8, p. 161 - 163, Journal of Materials Chemistry.
- [115] PEVERARI, C. et al., 2005, "Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂-ZnO nanosized powder systems from Pechini's method", v. 30, p. 59 – 64, Eclética Química.
- [116] SERRA, O. A. et al., 2001, "The blue phosphor Sr₂CeO₄ synthesized by Pechini's method", v. 323, p. 667 – 669, Journal of Alloys and Compounds.
- [117] VASCONCELOS, D. C. L. et al., 2002, Influence of process parameters on the morphological evolution and fractal dimension of sol-gel colloidal silica Particles", v. 334, p. 53 - 58, Materials Science and Engineering A.

- [118] ZHANG, J. et al., 2002, Synthesis of nanometer Y_2O_3 : Eu phosphor and its luminescence property”, v. 334, p. 246 – 249, Materials Science and Engineering A.
- [119] HOLMES, S. M. et al., 1999, “Sol-gel synthesis of $KVII [CrIII (CN)_6].2H_2O$: A crystalline molecule-based magnet with a magnetic ordering temperature above 100 °C”, v. 121, p. 5593-5594, Journal of the American Chemical Society.
- [120] JAIN, M. et al., 2002, “Synthesis and characterization of lead strontium titanate thin films by sol-gel technique”, v. 56, p. 692 - 697, Materials Letters.
- [121] ZHANG, J. et al., 2002, “Luminescent properties of Y_2O_3 : Eu synthesized by sol-gel processing”, v. 121, p. 265 - 268, Journal of Materials Processing Technology.
- [122] ZHOU, Y. et al., 2002, “Synthesis-dependent luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$ (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors”, v. 56, p. 628 - 636, Materials Letters.
- [123] RODRIGUEZ, J. A., GARCÍA, M. F., 2007, “Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials”, John Wiley & Sons.
- [124] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W., 2013, “Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic press.
- [125] RAHAMAN, M. N., 2017, “Ceramic processing and sintering”, p. 1–875, Second Ed, Ceram. Process. Sintering.
- [126] OWENS, G. J. et al., 2016, “Sol-gel based materials for biomedical applications”, v. 77, p. 1–79, Prog. Mater. Sci.
- [127] DIMITRIEV, Y. et al., 2008, “History of sol-gel science and technology” (Review), v. 43, p. 181-192, Journal of the University of Chemical Technology and metallurgy.
- [128] BRINKER C. J., SCHERER G. W., 1990, Sol-gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing”, Academic Press, London.
- [129] SEGAL. D., 1991. “Chemical synthesis of advanced ceramics materials”, Cambridge: Cambridge University Press.

- [130] HIRATSUKA, R. S., 1995, “O processo sol-gel: uma visão físico-química”, v,18, p, 171-180, Química Nova.
- [131] NEWVILL, M., 2004, “Fundamentals of XAFS”, Consortium for Advanced Radiation Sources, Chicago.
- [132] SANTOS, C., 2012, “Influência das Fases Hexagonal e Monoclínica do SrAl_2O_4 nas Propriedades Ópticas de Nanopós dopados com Eu e Dy”, 77 p., DISSERTAÇÃO (Mestrado em Física), São Cristóvão.
- [133] BUNKER, G., 2010, “Introduction to XAFS A practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy”, New York: Cambridge University Press.
- [134] RIBEIRO, E. S. et al., 2003, “Princípios Básicos de XAS e XPS”, Chemkeys, Web. 20 Dez. 2021.
- [135] WEBER, M. J., 2004, “Scintillation: mechanisms and new crystals”, v. 527, p. 9-14, Nuclear Instruments & methods in Physics Research A.
- [136] KING, G. E. et al., 2011, “The problem of dating quartz 2: Synchrotron generated X-ray excited optical luminescence (XEOL) from quartz”, v. 46, p. 1082-1089, Radiation Measurements.
- [137] KNOLL, G. F., 2010, “Radiation detection and Measurements”, 4th ed., Danvers, John Wiley & Sons.
- [138] SANTOS, R.D.S., REZENDE, M. V. dos S., 2016, “Eu doping and reduction into barium orthophosphates”, v. 58, p. 136–141, Opt. Mater.
- [139] R. CAO, R., 2015, “Tunable emission, energy transfer and charge compensation in $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2: \text{Sm}^{3+}, \text{P}^{5+}, \text{Na}^+$ phosphor”, v. 150, p. 465-469, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.
- [140] BINNEMANS, K., 2015, “Interpretation of europium (III) spectra”, v. 295, p. 1 - 45, Coordination Chemistry Reviews.

- [141] YANG, R. et al., 2013, “Novel red-emitting microwave-assisted sintered LiSrPO₄: Eu³⁺ phosphors for application in near-uv white light-emitting diodes”, v. 42, n. 10, p. 29–0 - 2914, Journal of Electronic Materials.
- [142] HORA, D. A. et al., 2019, “Effect of the amounts of Li⁺ additive on the luminescence properties of LiBaPO₄: Eu phosphor”, v. 89, p. 329 – 333, Optical Materials.
- [143] BYEON, S.H. et al., 2002, “Low-Temperature Crystallization and Highly Enhanced Photoluminescence of Gd_{2-x}Y_xO₃: Eu³⁺ by Li Doping”, v. 14, p. 603 – 608, Chem. Mater.
- [144] EMURA, S. et al., 1995, “Variation of optical luminescence X-ray excitation spectra”, v. 208-209, p. 108–110, Phys. B Condens. Matter.
- [145] BINNEMANS, K., 2015, “Interpretation of europium (III) spectra”, v. 295, p. 1–45 Coordination Chemistry Reviews.
- [146] CARNALL, W.T. et al., 1968, “Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution II. Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, and Ho³⁺”, v. 49, p. 4412 - 4423, J. Phys. Chem.
- [147] HERDERSON P., 1984, “Rare Earth Element Geochemistry”, Departement of Mineralogy, Britsh Museun (Natural History), London, U.K. ELSEVIER.
- [148] FILHO, P. C. S., SERRA, O. A., 2014, “Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas”, v. 37, p. 753 – 760, Química Nova.
- [149] BUNZLI, J.-C. G., CHOPPIN, G. R., 1989, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, v. 87, p. 432, Elsevier: Amsterdam.
- [150] ELISEEVA, S. V., BUNZLI, J.-C. G., 2011, “Rare earths: Jewels for functional materials of the future”, v. 35, p. 1165-1176, New Journal of Chemistry.
- [151] HUANG, X. et al., 2013, “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters”, v. 42, p. 173 – 201, Chemical Society Reviews.

- [152] FELDMANN, C. et al., 2003, "Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application", v. 13, p. 511 - 516. *Advanced Functional Materials*.
- [153] HOPPE, H. A., 2009, "Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors", v. 48, p. 3572 - 3582, *Angewandte Chemie International Edition*.
- [154] BRZYSKA W., W. Ozga, 1994, "Preparation and properties of rare earth element complexes with pyridine-2,6-dicarboxylic acid", v. 247, p. 329, *Thermochimica Acta*.
- [155] COTTON, S., 2006, "Lanthanide and Actinide Chemistry", 1st ed., NY: John Wiley & Sons, New York.
- [156] ZHAO, F. et al., 2019, "Applications of rare earth Tb³⁺-Yb³⁺ codoped down-conversion materials for solar cells", v. 248, p. 114404, *Materials Science and Engineering B*.
- [157] TANABE, S., 2006 "Optical properties and local structure of rare-earth-doped amplifier for broadband telecommunication", v. 408, p. 675 – 679, *Journal of Alloys and Compounds*.
- [158] TEIXEIRA, V.C., 2014, "Síntese e Caracterização de cintiladores Aluminosilicatos Nanoestruturados, dopados com Ce³⁺, Eu³⁺ e Mn²⁺", 208 f., TESE (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), São Cristóvão.
- [159] NASCIMENTO, P. A. M. et al., 2020, "Effects of li addition on the luminescent properties of LiSrPO₄:Eu³⁺ excited with x-ray and ultraviolet radiation", v. 836, p.155388, *Journal of Alloys and Compounds*.
- [160] TEIXEIRA, V.C. et al., 2019, "X-ray excited optical luminescence and morphological studies of Eu-doped LiAl₅O₈", v. 559, p. 62 – 65, *Physica B: Condensed Matter*.

- [161] SILVA, A. J. S. et al., 2018, “X-ray excited optical luminescence changes induced by excess/deficiency lithium ions in rare earth doped LiAl_5O_8 ”, v. 199, p. 298 – 301, *Journal of Luminescence*.
- [162] BAO, X. et al., 2013, “Color tunable phosphor $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ via energy transfer of $\text{MoO}_4^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ dependent on morphology and doping concentration”, v. 48, p. 1034 – 1039, *Materials Research Bulletin*.
- [163] CHEN, G. et al., 2017, “Improved red emission by codoping Li^+ in $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors”, v. 1128, p. 1-4, *Journal of Molecular Structure*.
- [164] HE, Z. et al., 2018, “Enhancements of luminescent properties of $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ by A^+ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)”, v. 513, p. 94 – 98, *Chemical Physics*.
- [165] HIRAYAMA, H. et al., 2009, “222–282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire”, v. 206, p. 1176 – 1182, *Physica Status Solidi Applications and Materials Science*.