

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM
COMPUTACIONAL DOS ALUMINATOS DE BÁRIO**

Por

MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS REZENDE

Setembro de 2011
Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristóvão – SE – Brasil

**PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM
COMPUTACIONAL DOS ALUMINATOS DE BÁRIO**

MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS REZENDE

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

**São Cristóvão
2011**

"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar."

Anatole France

Dedico este trabalho aos meus pais, Zé e Neves, ao meu irmão Thiago e a minha namorada Yara.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela existência e por me capacitar para chegar até aqui.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa tese e pela sua preocupação com a minha formação profissional.

Agradeço aos meus pais, Zé Vieira e Neves, e ao meu irmão, Thiago, que sempre estiveram ao meu lado apoiando-me e incentivando-me nos meus estudos.

A minha namorada Yara que em todo momento teve a paciência de estar ao meu lado apoiando-me nos momentos mais difíceis.

A toda minha família por todo apoio e carinho. Por acreditarem em mim.

Aos colegas (e amigos) Romel, Paulo Jorge, André, Adelmo, Bento, Jomar, Carol, Adriano, Claudiane, Giordano, Verônica, Thiago, Maria, Jeanderson.

Ao Prof. Dr. Robert A. Jackson, ao Prof. Dr. Carlos William de A. Paschoal, a Profa. Zélia S. Macedo e a Dra. Courinne Arrovel pelas discussões proveitosas.

Ao LNLS pelo suporte financeiro e acesso às estações experimentais de XAS e DXAS e ao CETENE pelo acesso aos equipamentos de microscopias.

À Universidade Federal de Sergipe e ao Departamento de Física, pela confiança e pela oportunidade de realizar este curso de pós-graduação, e ao CNPq pelo apoio financeiro (bolsa).

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho o estudo dos defeitos e das propriedades ópticas no BaAl_2O_4 foi realizado experimentalmente e através da modelagem computacional, tanto para as amostras puras quanto para as amostras dopadas com íons terra raras. Na modelagem computacional foi obtido, primeiramente, um conjunto de parâmetros de potenciais que reproduziu as estruturas cristalinas experimentais de todos os compostos da família. Em seguida, os defeitos intrínsecos e extrínsecos foram investigados, incluindo o processo de redução dos íons terras raras. As energias de solução dos defeitos extrínsecos foram obtidas por dois métodos distintos, o método de diluição infinita e o método de solução ideal. O primeiro deles, um único defeito está imerso numa matriz cristalina infinita. Já no segundo, desenvolvido pelo nosso grupo, considera-se o custo energético total para produzir certa concentração de defeitos. Utilizando os resultados anteriores, as posições do dopante e seus primeiros vizinhos obtidos a partir da simulação atômica foram usadas para obter os parâmetros do campo cristalino e, posteriormente, os comprimentos de onda das transições entre os níveis 4f dos íons dopantes. Ainda da modelagem computacional, foi realizado um estudo das energias de superfície, permitindo prever a morfologia do BaAl_2O_4 puro. Na parte experimental, o BaAl_2O_4 puro e dopado foi produzido via técnica Sol-gel protéica, em que a água de coco foi utilizada como solvente de partida para a produção das amostras. Técnicas de análise térmica foram empregadas visando obter as melhores condições de calcinação para formação dos óxidos. A caracterização estrutural e microestrutural das amostras foram feitas utilizando as técnicas de Difração por raios X e Microscopia eletrônica de transmissão e varredura. A análise por difração de raios X mostrou a formação da fase BaAl_2O_4 nas amostras de nanopós calcinados a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ e as microscopias mostraram uma morfologia hexagonal de tamanho que variava de 30 a 100 nm. Os espectros de emissão do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ exibem transições do elemento típicas do Eu indicando a incorporação do dopante nas matrizes dos materiais produzidos. Os resultados de espectroscopia de raios X (XAS) e de emissão luminescente das amostras excitadas com raios X (XEOL) possibilitaram a criação de um modelo que explica o comportamento encontrado. Os espectros XEOL apresentaram emissões típicas dos íons dopantes (Eu, Dy e Ce). A técnica de absorção de raios X dispersivos (DXAS) foi usada para acompanhar a cinética do processo de redução dos íons Eu utilizando diferentes agentes redutores previstos pela modelagem computacional, com o intuito de verificar a relação

entre a geração de danos e o processo de redução. Um mecanismo de XEOL do BaAl_2O_4 dopado com Eu foi proposto, levando em conta os processos de absorção de raios X e redução dos íons Eu nas amostras.

Palavras chaves: Aluminatos de Bário, nanomateriais, simulação computacional, propriedades ópticas.

ABSTRACT

The defects and the optical properties of BaAl_2O_4 were carried out experimentally and compared with computer modelling predictions. In the computational modelling part, a set of potential parameters that could reproduce the available experimental crystal structures of all compounds of the family was obtained. Then the intrinsic and extrinsic defects were studied, including the process of reduction of rare earth ions. The solution energies of the extrinsic defects were obtained by two different methods. The first one is the infinite dilution approach, where a single defect is created in an infinite crystalline matrix. The second one, developed in our group, is the ideal solution approach that considers the total energetic cost to create a concentration of defects in the matrix. Using the previous results, the positions of the dopant and the first neighbours were used to calculate the crystal field parameters and the wavelength of the 4f internal transitions of the doping ions. A study of the equilibrium surfaces via computer modelling was also conducted, followed by prediction of the morphology of pure BaAl_2O_4 . In the experimental part, the pure and doped BaAl_2O_4 samples were produced using the sol-gel technique, where coconut water is used as a starting solvent for the metal salts. Thermal analysis techniques were employed to obtain the best conditions of calcination of the samples. The structural and microstructural characterization of the samples was made using the X-ray diffraction and transmission and scanning electron microscopy techniques. The analysis by X-ray diffraction showed the formation of BaAl_2O_4 phase calcined at $1100^\circ\text{C}/2\text{hs}$ and electronic microscopy showed nanoparticles with a hexagonal-like morphology with size varying from 50 to 100nm. The emission spectra of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ exhibit typical transitions of Eu element indicating the incorporation of the dopant in the matrix of the produced material. Analysis of the results of X-ray spectroscopy (XAS) and emission of luminescence excited by X-ray samples (XEOL) enabled us to create a model that explains the behaviour found and can be used to propose a model for the scintillation properties of the doped nanopowders. The spectra showed typical emissions XEOL of doping ions (Eu, Dy and Ce). The dispersive X-ray absorption (DXAS) technique was used to monitor the kinetics of the reduction of Eu ions during irradiation using different reducing agents as provided by efficient computational modelling in order to verify the relationship between the generation of damage and the reduction process. A mechanism

of XEOL for Eu-doped BaAl_2O_4 is proposed, taking into account the absorption of X-rays/ reduction of the Eu ions in the samples.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Artigos relacionados à tese

1. Rezende, M V S, Valerio, M E G, Jackson, R A, **Modelling the concentration dependence of rare earth doping in inorganic materials for optical applications: application to rare earth doped barium aluminate**, 2011. Optical materials. doi:10.1016/j.optmat.2011.07.025
2. Rezende, M V S, Valerio, M E G, Jackson, R A, **Computer modelling of the reduction of rare earth dopants in barium aluminates**. Journal of Solid State Chemistry (Print). v. 184, p. 1903-1908, 2011.
3. Rezende, M V S, Montes, P J R, Valerio, M E G, **X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄**. Journal of Luminescence, 2011. (Submetido)
4. Rezende, M V S, Montes, P J R, Valerio, M E G, Jackson, R A, **The optical properties of Eu³⁺ doped BaAl₂O₄: a computational and spectroscopic study**. Optical materials, 2011. (Submetido)
5. Rezende, M V S, Arrouvel, C, Parker, S C, Rey, J F Q, Valerio, M E G, **Study of surfaces and morphologies of Barium Aluminates: an experimental and computational study**. Materials Chemistry and Physics, 2011. (Submetido)
6. Rezende, M V S, Montes, P J R, Valerio, M E G, Jackson, R A, **Combined EXAFS and atomistic simulation study of Dy-doped BaAl₂O₄**. 2011. (Em preparação)
7. Rezende, M V S, Montes, P J R, Macedo, Z S, Valerio, M E G, **X-ray excited optical luminescence (XEOL) of BaAl₂O₄:Eu nanopowders**. 2011. (Em preparação)
8. Rezende, M V S, Montes, P J R, Valerio, M E G, **Mechanism of Eu³⁺ → Eu²⁺ reduction in BaAl₂O₄:Eu prepared in different gas atmospheres**. 2011. (Em preparação)
9. Dantas, J M, Rezende, M V S, Lalic, M, Valerio, M E G, **Electronic and optical properties of barium aluminates**. 2011. (Em preparação)

Artigo relacionados a outros trabalhos

1. Rezende, M V dos S, Araujo, R M, Valerio, M E G, Jackson, R A, **Intrinsic Defects in Strontium Aluminates studied via Computer Simulation Technique**, 2010. Journal of Physics. Conference Series (Online). , v.249, p.012042 - , 2010.
2. Rezende, M.V.S., Araújo, R.M., Montes, P.J.R., Valerio, M.E.G, **Optical properties of rare-earth doped $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$** . Optical Materials (Amsterdam. Print). , v.32, p.1341 - 1344, 2010.
3. Santos JR, B F, Rezende, M.V.S., Araújo, R.M., Montes, P.J.R., Couto dos Santos, M A, Valerio, M.E.G, **Spectroscopy study of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$** . Journal of Luminescence, 2011. doi:10.1016/j.jlumin.2011.09.008.
4. Rezende, M.V.S., Valerio, M E G, Diniz, E M, Paschoal, C W A, **Intrinsic defect study of $\text{Ba}_2\text{RE}^{3+}\text{NbO}_6$ (RE^{3+} = rare-earth and Y) compounds**. Computer materials Science, 2011. (Submetido)
5. Rezende, M.V.S., Valerio, M E G, Diniz, E M, Paschoal, C W A, **Study of the Li^+ incorporation in the $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$: an atomistic simulation investigation**, 2011. (Em preparação)
6. Rezende, M.V.S., Valerio, M E G, Paschoal, C W A, Jackson, R A, **Computer modelling of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$: intrinsic defects and rare earth ion incorporation**, 2011. (Em preparação)
7. M. V. dos S. Rezende, M. E. G. Valerio, E. M. Diniz and C. W. A. Paschoal, **Intrinsic disorder in the $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (RE=rare earth) compound**, 2011, (Em preparação)

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	13
1.1. <i>Considerações gerais</i>	13
1.2. <i>Objetivos</i>	15
1.3. <i>Organização da tese</i>	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. <i>Aluminatos de bário</i>	18
2.2. <i>Terras raras</i>	20
2.3. <i>Simulação computacional</i>	22
2.3.1. <i>Introdução</i>	22
2.3.2. <i>Energia da rede</i>	24
2.3.3. <i>Interação de Coulomb</i>	25
2.3.4. <i>Interação de dois corpos de curto alcance</i>	27
2.3.5. <i>Polarização iônica</i>	27
2.3.6. <i>Minimização da energia da rede</i>	29
2.3.7. <i>Energia Livre</i>	30
2.3.8. <i>Defeitos em sólidos</i>	31
2.3.8.1. <i>Introdução</i>	31
2.3.8.2. <i>Defeitos Intrínsecos</i>	32
2.3.8.3. <i>Defeitos Extrínsecos</i>	33
2.3.8.4. <i>Cálculos da energia dos defeitos</i>	34
2.3.9. <i>Níveis de energias dos íons terras raras trivalentes</i>	36
2.3.9.1. <i>Teoria do campo Cristalino</i>	38
2.3.9.2. <i>Teoria do recobrimento simples (“simple overlap model”-SOM)</i>	40
2.3.10. <i>Propriedades de superfícies</i>	41
2.3.11. <i>Morfologia</i>	44
2.4. <i>Parte Experimental</i>	45
2.4.1. <i>Método Sol-gel</i>	45
2.4.2. <i>Método Sol-gel protéico</i>	46
2.5.2. <i>Mecanismos de fosforescências</i>	47
3. MATERIAIS E METODOLOGIAS	51

3.1.	<i>Simulação atomística</i>	51
3.1.1.	<i>Introdução</i>	51
3.1.2.	<i>Parametrização dos potenciais</i>	52
3.1.3.	<i>Cálculo dos defeitos intrínsecos</i>	53
3.1.4.	<i>Cálculo dos defeitos extrínsecos</i>	54
3.1.5.	<i>Cálculo das energias de superfícies e morfologia</i>	54
3.2.	<i>Obtenção dos parâmetros do campo cristalino e níveis de energias</i>	55
3.3.	<i>Programas</i>	55
3.4.	<i>Preparação das amostras</i>	57
3.5.	<i>Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	59
3.6.	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	60
3.7.	<i>Microscopia</i>	62
3.8.	<i>Fotoluminescência</i>	63
3.9.	<i>Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)</i>	65
3.9.1.	<i>Introdução</i>	65
3.9.2.	<i>Absorção de raios X</i>	66
3.9.3.	<i>XANES (X-ray absorption Near Edge Structure)</i>	70
3.9.4.	<i>EXAFS (Extended X-ray absorption Fine Structure)</i>	72
3.9.5.	<i>DXAS (Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy)</i>	77
3.9.6.	<i>XEOL (X-ray Excited Optical Luminescence)</i>	80
4.	RESULTADOS	85
4.2.	<i>Simulação computacional</i>	85
4.2.1.	<i>Introdução</i>	85
4.2.2.	<i>Obtenção dos parâmetros dos potenciais</i>	86
4.2.2.1.	<i>Parâmetros dos potenciais para os aluminatos de Bário</i>	86
4.2.2.2.	<i>Parâmetros dos potenciais para os óxidos</i>	89
4.2.3.	<i>Defeitos intrínsecos</i>	89
4.2.4.	<i>Defeitos extrínsecos (terras raras trivalentes)</i>	93
4.2.4.1.	<i>Método de diluição infinita</i>	96
4.2.4.2.	<i>Método de solução ideal</i>	100
4.2.5.	<i>Redução dos íons terras raras ($RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$)</i>	104
4.2.5.1.	<i>Método de diluição infinita</i>	106
4.2.5.2.	<i>Método de solução ideal</i>	107
4.2.6.	<i>Níveis e transições eletrônicas dos íons terras raras</i>	114

4.2.6.1.	Íon Eu^{3+} no BaAl_2O_4	114
4.2.6.2.	Íon Dy^{3+} no BaAl_2O_4	116
4.2.7.	Energia de superfície e morfologia.....	119
4.3.	Parte experimental	126
4.3.1.	Introdução	126
4.3.2.	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)....	127
4.3.3.	Difratometria de Raios X (DRX).....	128
4.3.4.	Microscopia (MET, MEV)	130
4.3.5.	Espectroscopia de fluorescência	132
4.3.6.	Espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS, DXAS e XEOL)	135
4.3.6.1.	$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$	135
4.3.6.2.	$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$	147
4.3.6.3.	$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$	150
5.	DISCUSSÕES.....	156
5.1.	$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$	156
5.1.1.	Mecanismo de emissão XEOL	156
5.1.2.	Transições eletrônicas do Eu	171
5.2.	$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$	174
5.3.	$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$	186
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	189
6.1.	Conclusões	189
6.2.	Sugestões para trabalhos futuros.....	194
	BIBLIOGRAFIA.....	196
	APÊNDICE A	207
	APÊNDICE B	208
	APÊNDICE C	218

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 – Fosforescência de longa duração. (a) SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺; (b) BaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺; (c) CaAl₂O₄: Eu²⁺, La³⁺</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.2 – Exemplos de aplicação de materiais fosforescentes de longa duração.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.3 – Estrutura ferroelétrica P6₃ do BaAl₂O₄.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.4 – Distribuição eletrônica do Nd³⁺ (Hull et al., 2005).....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.5 – Modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.6 – (a) vacâncias formadas pelas ausências de Ba, Al e O na estrutura do BaAl₂O₄. (b) Átomos de Al e O ocupando posições intersticiais.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 2.7 – Estratégia de Mott-Littleton contendo o defeito(D) centrado na região I, a região IIa que é a interface entre a região interna I e externa IIb, e a região IIb cujo o raio é finito...34</i>	
<i>Figura 2.8 – Representação esquemática do modelo do SOM.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2.9 – Estratégia das duas regiões no cálculo da superfície.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.10 – Ilustração dos três tipos de superfície.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.11 – Representação esquemática do calculo da morfologia de um cristal bidimensional.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 2.12 – Etapa (i)-Sol; Etapa (ii)-Gel e Etapa (iii)-Xerogel.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 2.13 – Mecanismo de Fosforescência de longa duração proposto por Clabau (Clabau, et al., 2005) para o SrAl₂O₄:Eu²⁺</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.1 – Etapas da produção da amostra pelo método sol-gel Proteico.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.2 – Espectro de raios-X contínuo e característicos para o Mo.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.3 – Esquema de difração de raios-X, segundo a lei de Bragg.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.4 – Esquema de fotoluminescência.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.5 – Representação do anel de armazenamento de elétron do LNLS.....</i>	<i>67</i>

Figura 3.6 – Efeito fotoelétrico, em que um raios X é absorvido e um elétron do caroço é promovido para a região do continuum.....	68
Figura 3.7 – Absorção de um feixe de raios X de intensidade I_0 passando através de uma mostra de espessura x , e transmitida com intensidade I_0	68
Figura 3.8 – Processos de decaimento: Fluorescência de raios X (à esquerda) e o efeito Auger (à direita).....	69
Figura 3.9 – Medida típica de XAFS em que é identificada a região de EXAFS e XANES.....	70
Figura 3.10 – Espectro de XANES de vários estados óxidos de Fe.....	71
Figura 3.11 – Coeficiente de absorção $\mu_0(E)$ de um átomo isolado.....	72
Figura 3.12 – Esquema da porção radial da onda, associada ao fotoelétron, emitida pelo átomo central e retroespalhada pelos átomos vizinhos.....	73
Figura 3.13 – Esquema de detecção de absorção de raios-X.....	75
Figura 3.14 – Linha de absorção de raios-X (XAFS-2) do LNLS (Tolentino, et al., 1998).....	76
Figura 3.15 – Etapas de análise de dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios X.....	77
Figura 3.16 – Representação esquemática da óptica dispersiva da linha DXAS do LNLS mostrando o feixe de raios X sendo transmitido através das amostras e incidindo no detector CCD (Cezar, 2010).....	78
Figura 3.17 – Principais componentes da linha DXAS do LNLS.....	79
Figura 3.18 – Esquema básico dos vários estágios envolvido no processo de cintilação.....	82
Figura 3.19 – Esquema básico do aparato de medida XEOL.....	83
Figure 4.1 – Energia de solução para os ions terras raras trivalente em função do raio iônico para os cinco mecanismos á 0K.....	97
Figure 4.2 – Energia de solução para os ions terras raras trivalente em função do raio iônico para os cinco mecanismos á 293K.....	97
Figure 4.3 – Energia de solução para os ions terras raras trivalente em função do raio iônico para os cinco mecanismos á 0K.....	101

Figura 4.4 – Energia de solução para os ions terras raras trivalente em função do raio iônico para os cinco mecanismos á 293K.....	101
Figura 4.5 – Energia de solução para os ions divalentes em função dos raio iônico para vários mecanismos à 0K, método de diluição infinita.....	107
Figura 4.6 – Energia de solução para os ions divalentes em função dos raio iônico para vários mecanismos à 293K, método de diluição infinita.....	107
Figura 4.7 – Energia de solução para os ions divalentes em função dos raio iônico para vários mecanismos à 0K,método de solução ideal.....	109
Figura 4.8 – Energia de solução para os ions divalentes em função dos raio iônico para vários mecanismos à 293K, método de solução ideal.....	109
Figura 4.9 – Energia de solução dos ions divalentes em função da fração molar do Eu para vários mecanismo a 293K.....	113
Figura 4.10 – Energia de solução em função do raio iônico para íons trivalentes e divalentes a 293K. Energias de solução obtidas através do método de diluição infinita.....	113
Figura 4.11 – Mecanismo de emissão do $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$	117
Figura 4.12 – Morfologia da particular previsto com a relaxação das superfícies em diferentes ângulos de visão.....	122
Figura 4.13 – Morfologia da particular obtida a partir das energias de ligação.....	123
Figura 4.14 – Morfologia da partícula das superfícies não relaxadas.....	123
Figura 4.15 – Microscopia de varredura (MEV) obtidas para fibras do $BaAl_2O_4$ por Ryu (Ryu et al.,2009).....	123
Figura 4.16 – A profundidade dos íons de Ba em todas as superfícies.....	124
Figura 4.17 – Íons de Ba e os primeiros oxigênios vizinhos no bulk: ((a) Ba1 and (b) Ba2); e na superfícies: ((c)(00-1) e (d)(210)).....	125
Figura 4.18 – Curvas de DTA/TG do xerogel de BaO/Al_2O_3	127
Figura 4.19 – Difractometria de raios X de nanopós de $BaAl_2O_4$ calcinados a diferentes tempos e temperaturas.....	129
Figura 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do $BaAl_2O_4$	130

Figura 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do $BaAl_2O_4$	131
Figura 4.22 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) e correspondente calcula da transformada de Fourier do $BaAl_2O_4$; (b) Plano (210) na matriz.....	132
Figura 4.23 – Espectro de emissão do $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ em temperatura ambiente.....	133
Figura 4.24 – Íons de Eu e primeiros oxigênios vizinhos, depois da relaxação da rede.....	134
Figura 4.25 – Curvas de XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Eu$ excitadas na região da borda L_{III} do Ba	136
Figura 2.26 – Curvas de XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Eu$ excitadas na região da borda L_{III} do Eu	137
Figura 4.27 – Espectro XEOL da amostra excitada antes, depois e na borda L_{III} do Ba (5247 eV).....	138
Figura 4.28 – Espectro XEOL da amostra excitada antes, depois e na borda L_{III} do Eu (6977 eV).....	139
Figura 4.29 – Intensidade XEOL das bandas do Eu^{2+} e Eu^{3+} em função da energia do fóton excitado na borda L_{III} Ba.....	140
Figura 4.30 – Intensidade XEOL das bandas do Eu^{2+} e Eu^{3+} em função da energia do fóton excitado na borda L_{III} Eu.....	141
Figura 4.31 – Espectro XEOL quando excitadas nas bordas L_{III} do Ba e L_{III} do Eu.....	141
Figura 4.32 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de uma mistura gasosa de 5% H_2 +He.....	143
Figura 4.33 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de uma mistura gasosa de 20% N_2 +He (Ar sintético).....	144
Figura 4.34 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de uma mistura gasosa de 5%CO+He.....	145
Figura 4.35 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de gás de N_2	145
Figura 4.36 – Espectro XEOL excitado na borda L_{III} do Ba.....	148
Figura 4.37 – Espectro XEOL excitado na borda L_{III} do Dy.....	148

Figura 4.38 – Curva de XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$ excitada na região da borda L_{III} Ba..	149
Figura 4.39 – Curva de XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$ excitada na região da borda L_{III} Dy..	150
Figura 4.40 – Espectro XEOL excitado na borda $L_{III,II}$ do Ba e Ce L_{III} do Ce.....	151
Figura 4.41 – Ambos os sítios de Ce e os primeiros oxigênios vizinhos.....	152
Figura 4.42 – Curvas XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$ excitado na região das bordas L_{II-III} do Ba e L_{III} do Ce.....	153
Figura 4.43 – Curva do tempo de vida do $BaAl_2O_4:Ce$	154
Figura 5.1 – Mecanismo XEOL do $BaAl_2O_4:Eu$, excitado na borda do Ba.....	158
Figura 5.2 – Comparação dos efeitos fotoelétricos e Auger em função do número atômico para as bordas de absorção K e L_{III} (Attwood, 2000).....	160
Figura 5.3 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba (para $x=10$); (a)Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+}	166
Figura 5.4 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba(para $x=1000$); (a)Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+}	167
Figura 5.5 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba ($x=10^8$); (a)Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+}	168
Figura 5.6 – Mecanismo XEOL no $BaAl_2O_4:Eu$, excitados na borda do Eu.....	169
Figura 5.7 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Eu; (a)Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+}	171
Figura 5.8 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a curva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Al^{3+} em uma rede não relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k. (b) Transformada de Fourier.....	176
Figura 5.9 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a curva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Ba^{2+} em uma rede não relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k. (b) Transformada de Fourier.....	177
Figura 5.10 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a cruva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Al^{3+} em uma rede relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k. (b) Transformada de Fourier.....	178

Figura 5.11 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a curva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Ba^{2+} em uma rede relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.....179

Figura 5.12 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a curva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Al^{3+} ajustada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.....180

Figura 5.13 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a curva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Ba^{2+} ajustada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.....181

Figura 5.14 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e curva de EXAFS previsto para o Dy^{3+} no óxido de Dy_2O_3 (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.....182

Figura 5.15 – Espectro XEOL excitado na borda L_{III} do Ba e do Dy.....184

Figura 5.16 – Mecanismo XEOL do $BaAl_2O_4:Dy$185

Figura 5.17 – Esquema de XEOL excitado na borda L_{III} do Ce.....187

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 3.1 – Procedimento no ajuste empírico dos parâmetros do potencial.....53

Fluxograma 3.2 – Etapas no cálculo das transições eletrônicas.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos íons terras raras.....21

Tabela 4.1 – Parâmetros dos potenciais obtidos por ajuste empírico.....87

Tabela 4.2 – Comparação entre as estruturas calculadas e experimentais.....87

Tabela 4.3 – Energia da rede calculada à 0K e 293K e a energia da rede por íon para cada estrutura dos aluminatos de bário.....88

Tabela 4.4 – Mecanismo de reação dos defeitos Frenke e Schottky.....	90
Tabela 4.5 – Energia de formação dos defeitos intersticiais.....	91
Tabela 4.6 – Energia de solução dos defeitos intrínsecos.....	91
Tabela 4.7 – Reações do estado sólido para a solução dos ions trivalente de diluição infinita.....	96
Tabela 4.8 – Distância entre Al-O não relaxada e Lu-O relaxada á 0K e 293K.....	100
Tabela 4.9 – Reações para a solução de dopantes terras raras através do método de solução Ideal (novo método).....	100
Tabela 4.10 – Energia de solução para os defeitos considerando uma concentração de 1mol% de dopante usando as reações mostradas na Tabela 4.10.....	102
Tabela 4.11 – Reações da energia de solução versus concentração dos dopantes terras raras à 293K.....	103
Tabela 4.12 – Energia de formação do defeito divalentes nos sítios de bário em diferentes temperaturas.....	106
Tabela 4.13 – Mecanismo de reação da redução dos íons terras raras pelo método de diluição infinita.....	106
Tabela 4.14 – Mecanismo de reação da redução dos íons terras raras pelo método de solução ideal.....	108
Tabela 4.15 – Energia de solução dos íons terras raras divalentes (método de solução ideal com 1mol % RE ₂ O ₃) (Todos os valores em eV).....	110
Tabela 4.16 – Equação das energias de solução versus a concentração do európio á 293 K..	112
Tabela 4.17 – Parâmetros do campo cristalino para o Eu no sítio de Ba1 (Eu1) e no sítio de Ba2 (Eu2).....	115
Tabela 4.18 – Parâmetros do campo cristalino do Dy ³⁺ nos sítios de Al ³⁺ e Ba ²⁺	116
Tabela 4.19 – Níveis de energias do Dy ³⁺ no BaAl ₂ O ₄	117
Tabela 4.20 – Todas as possíveis transições do íon Dy ³⁺ no BaAl ₂ O ₄	118
Tabela 4.21 – Energia de superfícies não relaxada e relaxada do BaAl ₂ O ₄	120

Tabela 4.22 – Razão de Eu em cada amostra em cada temperatura.....	146
Tabela 5.1 – Comparação entre as transições de energias calculadas e experimentais do Eu^{3+} no BaAl_2O_4	173
Tabela 5.2 – Distâncias radial do ajuste estrutural de EXAFS na borda L_{III} do Dy e o obtidos a partir da modelagem computacional depois da relaxação da rede. Todos os valores em Å.....	182
Tabela 5.3 – Comparação entre as transições teóricas e experimentais do íon de Dy^{3+} no BaAl_2O_4	183

CAPÍTULO 1 – Introdução e objetivos

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações gerais

Nas últimas décadas tem aumentado intensamente o estudo em torno da família dos aluminatos. Este aumento está relacionado ao grande potencial de aplicação tecnológica desses materiais, baseados nas suas propriedades ópticas. Entre os mais estudados estão o BaAl_2O_4 (Sakai, et. al.,1999), (Lin,et., al.,2001), (Aizawa, et. al.,2006), SrAl_2O_4 (Lü, et. al.,2007), (Murayama, et. al.,1995), $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (Chang, et. al.,2004), (Zhao, et. al.,2006), (Nakazawa,at. Al. 2006), SrAl_4O_7 (Chang, et. al.,2003), $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Katsumata, et. al.,2005), $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ (Zhonga, et. al.,2006), CaAl_2O_4 (Aitasalo, et. al.,2003), (Justel, et. al.,2003) e o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (Zhang, et. al.,2003).

Entre as propriedades ópticas de maior interesse se destacam a: i- Fosforescência de longa duração (LLP - long lasting phosphorescence) (emissão de luz depois de cessada a excitação): podendo ser aplicado especialmente nas áreas de sinalização de segurança e no desenvolvimento de dispositivos que economizam energia (Clabau, et al., 2005); ii- Cintilador (emissão de luz quando o material absorve radiação de alta energia): podendo ser usado em imagens médicas usando raios X e raios γ , exploração geofísica, entre outras (Weber, 2004).

Os íons terras raras (RE^{3+}) são os íons ativadores mais amplamente utilizados como dopantes nesses materiais. Em geral, o Európio (Eu^{3+}) e o Disprósio (Dy^{3+}) são os íons ativadores mais usados, como no caso do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} . Outros íons terras raras, como o Cério (Ce^{3+}) (Jia et. al, 2002), Neodímio (Nd^{3+})(Qiu, et. al., 2007), Túlio (Tm^{3+}) e Térbio (Tb^{3+}) (Lou, et. al., 2002), também vêm sendo usados como dopantes nos aluminatos de bário. A localização dos íons terras raras na matriz assim como os mecanismos de compensação de carga e os defeitos intrínsecos são de extrema importância no entendimento dos mecanismos de fosforescência e cintilação. No caso do Disprósio, por exemplo, ele é geralmente usado como co-dopante em vários aluminatos (Clabau, et al., 2005). Em geral, os íons de Dy^{3+} agem como armadilhas de buracos para melhorar a fosforescência de longa duração. Vários trabalhos buscam uma relação entre os íons Dy^{3+} e as armadilhas de buracos. No entanto, essas relações ainda não são muito claras. Alguns trabalhos propõem que os íons de Dy^{3+} agem como

armadilhas de buracos (Matsuzawa, et al.,2003). Enquanto, outros propõem que os íons do Dy^{3+} induzem a formação de armadilhas de buracos associadas com mecanismo de compensação de cargas (Ohta, et al.,2000). Sendo assim, a posição e os efeitos dos íons terras raras na estrutura local do $BaAl_2O_4$ pode ajudar a esclarecer o mecanismo de captura de portadores no processo de fosforescência de longa duração.

Os aluminatos podem ser produzidos com sucesso por diferentes rotas de sínteses. A rota tradicionalmente usada é a reação de estado sólido, que geralmente exige longos períodos de tempo de forno e altas temperaturas de calcinação (Ryu, et al., 2008), além de se obter materiais em escala micrométrica. Atualmente, com o aumento do interesse por materiais em escala nanométrica, várias rotas de sínteses materiais nanoestruturados foram desenvolvidas. Entre as que mais se destacam estão o método Sol-gel (Li, et al., 2009) e síntese por combustão (Singh, et al., 2008) que, além de produzirem nanopós, utilizam temperaturas mais baixa (Zhang, et al., 2007) do que os métodos tradicionais. Um método sol-gel modificado, chamado de Sol-gel protéico, vem sendo bastante utilizado no Brasil. Esse método apresenta um baixo custo quando comparado com os tradicionais, e eficaz na produção de nanopartículas (Macêdo, et al., 1998). Também é possível produzir filmes de $BaAl_2O_4$ através de duas técnicas: i- Por remoção a laser em um substrato de Si (Aizawa, et al., 2006) e ii- pelo método de spray de pirólise (Lou, et al., 2002).

Os materiais com propriedades luminescentes em escala nanométrica vêm sendo bastante estudados, já que o tamanho das partículas tem grandes efeitos sobre o desempenho luminescente. Em geral, há uma mudança no comprimento de onda do espectro de emissão dos materiais nanométricos em comparação com materiais micrométricos. Quando o tamanho da partícula atinge a escala nanométrica, a estrutura atômica e o campo cristalino em torno do íon dopante são alterados devido ao aumento da área da superfície, resultando na mudança dos espectros de emissão. Sendo assim, atualmente, vários trabalhos relacionados à produção de materiais nanométricos luminescentes, como os aluminatos, silicatos e aluminosilicatos dopados com íons terras raras vem sendo desenvolvidos.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a produção e a caracterização das propriedades ópticas do BaAl_2O_4 puro e dopado com íons terras raras e a modelagem computacional do mesmo visando o entendimento em torno dos íons dopantes nos mecanismos de fosforescência e cintilação para futura aplicabilidade desses materiais em cerâmicas industriais.

Do ponto de vista da modelagem computacional, os objetivos foram estudar:

- i. A formação de defeitos intrínsecos;
- ii. A formação de defeitos extrínsecos no BaAl_2O_4 , induzidos pela presença de dopantes trivalentes (terras raras) substitucionais;
- iii. O processo de redução dos íons terras raras ($\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{2+}$) sob diferentes agente redutores;
- iv. Propriedades de superfície e morfologia do BaAl_2O_4 puro;
- v. As transições associadas aos níveis de energia 4f do Eu^{3+} e Dy^{3+} .

Do ponto de vista experimental, os objetivos foram estudar:

- i. A produção do BaAl_2O_4 puro e dopado com Eu^{3+} e Dy^{3+} via rota Sol-gel protéico;
- ii. Caracterização estrutural;
- iii. Caracterização óptica associadas às transições eletrônicas dos dopantes;
- iv. Caracterização dos defeitos gerados pela dopagem com Eu^{3+} e Dy^{3+} ;

Deste modo, o presente trabalho tem o objetivo de estudar o efeito dos defeitos intrínsecos e extrínsecos gerados por íons terra raras nas características e propriedades luminescentes (fosforescência e cintilação) do BaAl_2O_4 propondo novos modelos físicos que expliquem os eventos ocorridos nas propriedades observadas.

1.3. Organização da tese

A presente tese está organizada em 6 capítulos.

No capítulo 2 será apresentado uma revisão bibliográfica dos aluminatos de bário, mostrando a importância tecnológica da aplicação do $BaAl_2O_4$ e algumas características dos íons terras raras. Serão apresentados também os aspectos mais importantes envolvidos na teoria da simulação computacional estática, incluindo a teoria envolvida nos cálculos das energias de um defeito, de superfície e de morfologia do material. Nesse capítulo, o método sol-gel protéico é descrito e os mecanismos mais aceitos que propõem uma explicação dos processos que levam a fosforescência de longa duração, são apresentados.

O capítulo 3 é dividido em duas partes. A primeira descreve a metodologia empregada para os cálculos das energias dos defeitos, das energias de superfícies, da morfologia e das transições dos íons terras raras. Na segunda parte é apresentada a metodologia experimental, descrevendo como é feita a preparação das amostras desde a etapa dos sóis até chegar aos nanopós além da descrição das técnicas experimentais de caracterização empregadas no estudo das propriedades dos sistemas produzidos.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos a partir da modelagem computacional e da caracterização dos pós além do estudo das suas propriedades.

No capítulo 5 é realizada uma discussão levando em conta as evidências que emergiram dos resultados teóricos e experimentais. Também é apresentada uma proposta de modelo que explicam os comportamentos observados.

No capítulo 6 serão apresentadas as considerações finais, realçando as contribuições deste trabalho dentro dos objetivos propostos. No final deste capítulo é discutida a continuidade do estudo com propostas de futuros trabalhos.

No final deste trabalho serão apresentadas as referências bibliográficas a respeito das obras e textos consultados durante o desenvolvimento deste trabalho e o apêndice com todas as energias dos defeitos obtidas da modelagem computacional.

CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Aluminatos de bário*

A família dos aluminatos de Bário é formada por um conjunto de compostos que contêm diferentes razões BaO:Al₂O₃. Eles apresentam uma série de propriedades ópticas interessantes, sendo a mais surpreendente a fosforescência de longa duração, quando dopado com terra-rara divalente e trivalente (Sakai, et. al.,1999), (Lin,et., al.,2001), (Jia, et. al.,2002), (Aizawa, et. al.,2006). A fosforescência se refere à emissão de luz em temperatura ambiente depois de cessada a excitação (geralmente radiação UV-VIS), e esse fenômeno de emissão pode durar de minutos a horas.

Até poucos anos, os únicos materiais fosforescentes conhecidos eram baseados nos compostos de sulfetos de zinco dopados com cobre e cobalto, ZnS: Cu⁺, Co²⁺ (Clabau, et. al.,2005). Devido a vários inconvenientes destes compostos, as aplicações fosforescentes haviam sido limitadas. Em 1995, Murayama et al. (Marayama,et.al.,1995) relatou que as propriedades fosforescente do SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺,B³⁺, eram melhores não só em comparação com o SrAl₂O₄: Eu²⁺, mas também em relação ao ZnS: Cu⁺, Co²⁺, assim, renovando o interesse no estudo dos materiais fosforescentes.

Um grande número de novos compostos que têm fosforescente de até 1 hora foram descobertos desde 1995. Entre esses compostos estão alguns aluminatos de Bário, como o BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺(Sakai, et. al.,1999), BaAl₂O₄: Eu²⁺, Nd³⁺ (Qiu, et. al.,2007)(ver *Figura 2.1*), BaAl₂O₄: Ce³⁺(Jia, et. al.,2002) e o BaAl₂O₄: Ce³⁺,Dy³⁺ (Jia, et. al.,2002). As propriedades dessa emissão fosforescente vêm sendo estudadas experimentalmente dentro do nosso grupo e elas são influenciadas diretamente pela presença dos defeitos na estrutura dos materiais.

Esses materiais podem ser usados em grandes campos de aplicações, tais como tintas luminosas em auto-estradas, aeroportos, edifícios e produtos de cerâmica (Murayama, 1999). Além disso, eles também podem ser aplicados na indústria têxtil, nos visores dos relógios, em sinais de alerta, em sinalização de emergência e em alguns instrumentos, como podemos ver na *Figura 2.2* (Yamamoto, et al., 1997).

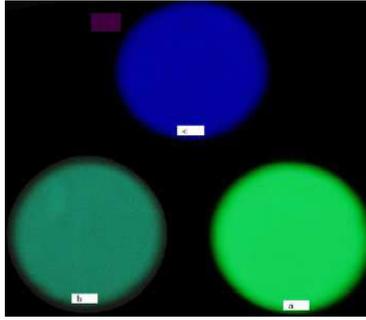


Figura 2.1 – Fosforescência de longa duração. (a) $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$; (b) $BaAl_2O_4: Eu^{2+}, Nd^{3+}$; (c) $CaAl_2O_4: Eu^{2+}, La^{3+}$.



Figura 2.2 – Exemplos de aplicação de materiais fosforescentes de longa duração.

Propriedades luminescente também são observadas no $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (Xing, et al., 2006), (Poort, et al., 1995), (Lou, et al., 2002), $BaAl_2O_4:Tb^{3+}$ (Lou, et al., 2002), $BaAl_2O_4:Tm^{3+}$ (Lou, et al., 2002) e no $BaAl_2O_4:Mn^{2+}, Ce^{3+}$ (Suriyamurthya, et al., 2007). Esses materiais podem ser utilizados na fabricação de painéis de plasma (plasma display panel-PDP).

O $BaAl_2O_4$ também têm sido usado como um catalisador inorgânico. Em trabalhos recentes, tem-se mostrado sua aplicabilidade como filtro de partículas de diesel, armadilhando a fuligem formada no motor a diesel (Hodjati, et al., 1998)(Hodjati, et al., 2006). Outros estudos recentes mostraram que as cargas do TiO_2 na superfície do $BaAl_2O_4$ preparados pela rota sol-gel (Zhong, et al., 2007) e via síntese por combustão, respectivamente (Li, et al., 2009), pode ser aplicado para a remoção de vapores de benzeno em ambientes fechados.

$BaAl_2O_4$ é observado na forma hexagonal (Huang, et. al., 1994), mas com duas diferentes estruturas cristalinas com uma transição de fase reversível a $123^\circ C$ (396K). A temperatura ambiente, a estrutura ferroelétrica $P6_3$ é observada (ver Figura 2.3), enquanto em altas temperaturas, a estrutura paraelétrica $P6_322$ é predominante. O $BaAl_2O_4$ apresenta dois sítios de bário não equivalentes (Ba1 e Ba2). Os dois sítios têm número de coordenação nove com uma distância média de 2.85\AA para Ba1-O e 2.87\AA para Ba2-O. Os alumínio têm coordenação tetraédrica. Para as outros aluminatos de Bário, diferentes formas são observadas dependendo da razão BaO: Al_2O_3 . O $Ba_4Al_2O_7$ existe na fase ortorrômbica (Kahlenberg, et. al., 2001), enquanto no $Ba_3Al_2O_6$ (Walz, et. al., 1994) e $Ba_{18}Al_{12}O_{36}$ (Antipov, et. al., 1987) se cristalizam na fase cúbica. A fase hexagonal é também observada no $Ba_{2.33}Al_{21.33}O_{34.33}$ (Park, et. al., 1996).

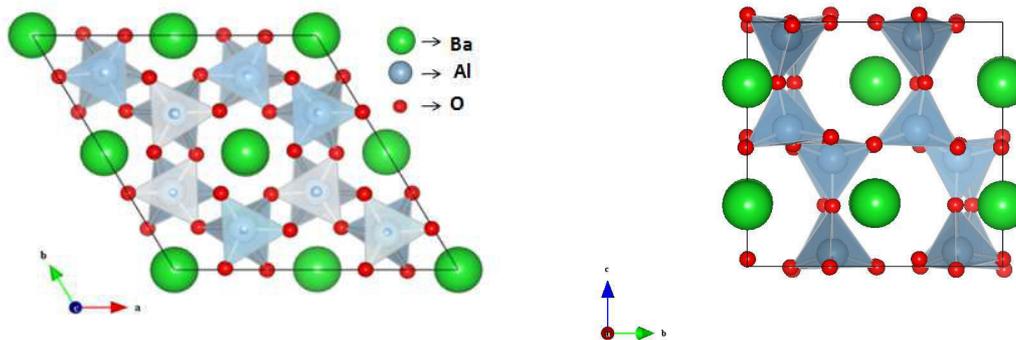


Figura 2.3 – Estrutura ferroelétrica $P6_3$ do $BaAl_2O_4$.

2.2. Terras raras

Os terras raras são formados por um grupo de 17 elementos químicos que correspondem aos elementos do Lantânio (La, $Z = 57$) ao Lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se incluem o Ítrio (Y, $Z = 39$) e o Escândio (Sc, $Z = 21$), de acordo com a classificação da IUPAC (Leigh, 1990). O termo terras raras se mostra inadequado, pois eles são mais abundantes do que muitos outros elementos. Por exemplo, o Cério, que é o íon terra mais abundante na crosta terrestre, apresenta uma concentração similar à do Cobre e Níquel (Cotton, 2006). Mesmo o Tm e Lu, que são os terras raras mais raros, são mais abundantes do que o Bi ou Ag (Greenwood, et al.,1984)(Lee,1999). No Brasil, se encontra uma das dez maiores reservas mundiais de óxidos de terras raras (Queiroz, et al.,2001). Os íons terras raras podem ser usado em diversas áreas na indústria como a metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica (Queiroz, et al.,2001).

A descoberta dos íons terras raras foi feita em 1794 por Johann Gadolin, que conseguiu obter uma "terra" (óxido) de um mineral preto, posteriormente conhecido como Gadolinita, que ele chamou de Ítria. Logo depois, Klaproth, Berzelius e Hisinger obtiveram a Céria, outra terra rara, da Cerite. Mas só entre 1839-1843, que o sueco Mosander separou pela primeira vez os terras raras em seus óxidos. Assim, a Céria foi separada em óxidos de Cério e Lantânio. Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas (Cotton, 2006).

Devido a sua configuração eletrônica, as propriedades químicas e físicas dos íons terras raras são muito semelhantes. A configuração eletrônica desses elementos metálicos são $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$, na valência 3+, os elétrons das camadas 6s são perdidos junto com 1 elétron da camada 5d ou 4f, conduzindo a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$ (ver *Tabela 2.1*). No caso específico do Eu, temos as configurações eletrônicas $[\text{Xe}] 4f^6$, para o Eu^{3+} e $[\text{Xe}] 4f^7$, para o Eu^{2+} . Na *Figura 2.4* pode ser vista a configuração eletrônica do Nd^{3+} mostrando que os elétrons opticamente ativos do orbital 4f são blindados pelos orbitais preenchidos 5s e 5p ([Martins, et al.,2005](#)).

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos íons terras raras.

Terras raras	Íon metálico	RE^{3+}	RE^{2+}
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	

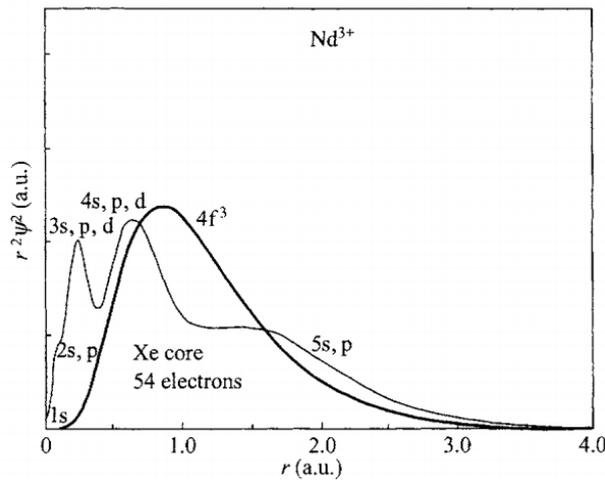


Figura 2.4 – Distribuição eletrônica do Nd^{3+} ([Hull et al., 2005](#)).

A luminescência dos íons terras raras, em geral, é devido às transições $f-f$. Como os elétrons $4f$ são internos, só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes. Em consequência, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito estreitas. Essas transições $f-f$ são proibidas (regra de Laporte), por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos (Moeller, 1975). Transições ópticas $4f-5d$ também são possíveis e originam bandas muito mais intensas que as transições tipo $f-f$, mas essas bandas são geralmente muito largas devido a interação do campo cristalino sobre os orbitais $5d$.

Os terras raras apresentam uma série de propriedades químicas que os diferenciam dos metais do bloco d (Cotton, 2006).

- i. A reatividade dos elementos é maior do que os metais de transição, semelhante à dos metais do Grupo II.
- ii. Uma vasta gama de números de coordenação (geralmente 6-12, mas também observado os número de 2, 3 ou 4).
- iii. Os orbitais $4f$ do íon RE^{3+} não participam diretamente na ligação, sendo assim protegidos pelos orbitais $5s$ e $5p$.
- iv. Suas propriedades espectroscópicas e magnéticas são em grande parte influenciada pelos primeiros vizinhos.
- v. Pequenos desdobramentos do campo cristalino e espectros eletrônicos estreitos em comparação com os metais do bloco d .
- vi. Eles preferem ligantes aniônicos com átomos doadores de alta eletronegatividade (por exemplo, O , F).
- vii. Apresentam, em grande parte, número de oxidação $3+$, também podendo ser observados com número de oxidação $2+$ e $4+$.

2.3. Simulação computacional

2.3.1. Introdução

A simulação de materiais iônicos tem uma longa história que remonta ao século passado. Tudo começou com cálculos da energia da rede baseada na estrutura de um

crystal através da utilização da constante de Madelung (Madelung, 1918). Essa foi então expandida através da inclusão de interações de curto alcance repulsivo, como encontrado nos trabalhos de Born-Landé e Born-Mayer (Born, 1932), a fim de que a estrutura do cristal cuja energia potencial fosse mínima.

Nas últimas décadas, a simulação computacional estática, em que estamos apenas preocupados com os átomos e íons ao invés de elétrons e partículas subatômicas, desenvolveram significativamente com o desenvolvimento de computadores mais eficientes. Tal método fornece um grande número de ferramentas para explorar as estruturas e as propriedades da matéria, sendo muito útil na previsão das propriedades dos materiais. A capacidade de prever uma determinada propriedade é útil para direcionar os esforços de produção sabendo antecipadamente para que fim específico um material possa ser utilizado.

A simulação computacional estática se baseia na hipótese de que as propriedades de um determinado sólido são basicamente definidas pela forma das interações entre os átomos ou os íons que compõem o sistema em estudo, que podem ser descritas por funções potenciais. A partir desta descrição do material, podemos obter informações importantes sobre a formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos presentes no material e, conseqüentemente, na compreensão de suas propriedades.

O ponto de partida para qualquer estudo usando simulação computacional estática está no modelo do potencial, pois ele é o responsável pela descrição matemática da energia do sistema em função das coordenadas das partículas (átomos e/ou íons) que compõem o material. A escolha do conjunto de potenciais adequados para um determinado composto está baseada na capacidade do modelo de reproduzir um conjunto de propriedades do material, tais como a estrutura cristalina correta, constantes elásticas, constantes dielétricas, entre outras.

Desta forma, uma parte do nosso trabalho foi gasto na determinação dos potenciais interatômicos, que em seguida nos permitiram os cálculos: i- dos parâmetros estruturais: como os parâmetros de rede e a localização dos íons dentro do cristal; ii- das características dos defeitos como: as energias de formação dos defeitos intrínsecos e extrínsecos; iii- das propriedades das superfícies como: as energias de superfícies e morfologia. Através deste método também é possível incluir os efeitos da temperatura sobre as propriedades do cristal através dos cálculos da energia livre de Helmholtz.

2.3.2. Energia da rede

Um cristal ideal é constituído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Essa estrutura elementar é constituída por arranjo tridimensional periódico de átomos/ions. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede com um grupo de átomos/ions ligados a cada ponto da rede, o qual é chamado de base e se repete no espaço para formar a estrutura cristalina.

Um cristal ideal é composto por uma arrumação de átomos numa rede definida por três vetores de translação (Kittel, 1978): \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} de modo que as suas configurações atômicas sejam exatamente iguais tanto para um observador situado em \mathbf{r} , quanto para um observador situado num ponto em \mathbf{r}' dado por

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.1)$$

e u , v e w são números inteiros arbitrários. O conjunto de pontos \mathbf{r}' especificados acima, para todos os valores de u , v e w define uma rede.

A principal razão de os compostos iônicos serem estáveis é devido à atração entre os íons de cargas com sinais opostos. Esta atração aproxima os íons, diminuindo a energia do sistema e faz com que se forme uma rígida rede tridimensional. Uma medida da estabilização provocada pela orientação dos íons com cargas opostas num sólido iônico é a *energia da rede*. A energia da rede é a energia necessária para separar completamente, nos seus íons gasosos, um mol ou uma molécula de um sólido iônico.

Para efeito de simulação computacional, utilizamos o termo rede perfeita para uma rede idealizada em que não há nenhuma distorção ou impureza. O ponto de partida para a maioria das técnicas de simulação é o cálculo da energia da rede. Em princípio, a energia interna (energia da rede) de um sólido de muitos corpos depende explicitamente das posições e momentos de todos os elétrons e núcleos. No entanto, este é um problema insolúvel de se resolver, em qualquer nível da teoria e, assim, aproximações devem ser feitas para simplificar tal situação. Para resolver esse problema assumimos que o efeito dos elétrons será em grande parte assumida em um átomo/íon eficaz, e que a energia pode ser decomposta em uma expansão em termos de interações entre diferentes subconjuntos do número total de átomos, N :

$$U^{rede} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ijk} + \dots \quad (2.2)$$

em que o primeiro termo representa a energia interação de dois corpos (isto é, Coulomb, Buckminan, Morse, etc.), etc.. Essa decomposição é exata se realizada em uma ordem suficientemente elevada. No entanto, a contribuição dos termos de ordem superior se torna progressivamente menor para a maioria dos sistemas e, por isso, termos de ordens superiores é desprezado. A forma explícita da interação entre os átomos é normalmente escolhida com base nas percepções físicas quanto à natureza das forças entre as partículas. Por exemplo, se considerando um cristal iônico a representação natural da energia potencial seria a soma do potencial de Coulomb mais um potencial de interação de dois corpos de curto alcance (i. e. Buckminan ou Morse).

A energia da rede por célula unitária pode ser ainda decomposta em duas partes: contribuições devidas às interações de longo-alcance (interação de Coulomb) e contribuições devido às interações de curto-alcance (Buckminan ou Morse ou outro tipo de interação). Assim, podemos escrever a energia da rede como:

$$U^{rede} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.3)$$

em que o primeiro termo representa a interação de Coulomb que é de longo alcance, i e j representam os íons da célula unitária, $V_{ij}(r_{ij})$ o potencial de curto alcance, r_{ij} a distância de separação entre os íons. O somatório exclui os casos onde $i=j$, que são as interações dos íons com eles mesmos.

2.3.3. Interação de Coulomb

Quando consideramos materiais iônicos, a interação de Coulomb é o termo dominante e que representa, em média, 90% da energia total. Dado por:

$$U_{ij}^{coulomb} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

a soma estende-se sobre todas as células da rede e com i e j íons distintos da célula unitária. Essa soma exclui o caso em que $i = j$, que são as interações dos íons com eles mesmos.

Essa interação é muito complicada de se calcular, isso porque a energia de Coulomb é dada por uma série condicionalmente convergente. Isso acontece porque a interação entre pares de íons decai com o inverso de r , mas o número de interações aumenta com a área da superfície esférica, ao qual é dada por $4\pi r^2$. Assim, a densidade de energia de interação, para um dado íon, aumenta com a distância, ao invés de decair. Uma solução para o problema é a utilização do método de Ewald (Ewald, 1921) para materiais tridimensionais. A interação de Coulomb divergente é transformada em duas séries convergentes, uma no espaço real e outra no espaço recíproco. Nessa transformação, a carga do íon é distribuída segundo uma curva de Gauss. A distribuição gaussiana garante uma suavidade maior para a distribuição das cargas e isto faz com que a convergência da série seja acelerada. Estes cálculos foram bem detalhados por Catlow (Catlow, 1976). Utilizando a representação matemática da transformação de Ewald no potencial de Coulomb, temos:

$$U_{ij}^{Coulombiana} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \sum_{ij} \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-r^2 t^2) dt \quad (2.5)$$

Dividindo a integral acima de 0 a η e de η a ∞ , que é a separação das energias das partes real e recíproca, e efetuando algumas mudança de variáveis, temos:

$$U^{real} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\eta r_{ij}) \quad (2.6)$$

$$U^{reciproca} = \sum_{ij} q_i q_j \frac{4\pi}{V_C} \sum_{\vec{G}} \frac{e^{-G^2/4\eta^2}}{G^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.7)$$

em que erfc é uma função de erro complementar, G é um vetor da rede recíproca e V é o volume da célula unitária.

Das equações (2.6) e (2.7), obtemos a energia de Coulomb:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \sum_{ij} q_i q_j \frac{4\pi}{V_C} \sum_{\vec{G}} \frac{e^{-G^2/4\eta^2}}{G^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\eta r_{ij}) \quad (2.8)$$

2.3.4. Interação de dois corpos de curto alcance

Para muitos materiais iônicos a interação de dois corpos de curto alcance predominantemente usada é o potencial de Buckingham, por ser ele o potencial que melhor reproduz os parâmetros estruturais experimentais da grande maioria dos compostos. A escolha desse potencial é quem vai garantir a precisão dos dados obtidos no nosso trabalho. Esse potencial pode ser representado pela expressão abaixo:

$$U_{ij}^{Buckingham} = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (2.9)$$

em que o parâmetro A representa o repulsão entre dois íons i e j separados por uma distância r , o ρ é relacionado ao tamanho e a “dureza” dos íons, e C é o termo incluído para modelar a dispersão. O primeiro termo do potencial é repulsivo, isso porque à medida que dois átomos se aproximam, suas distribuições de cargas se superpõem, fazendo variar a energia eletrostática do sistema. Para distâncias suficientemente pequenas, a energia da superposição torna-se repulsivas devido ao *princípio de exclusão de Pauli*. O segundo termo, do tipo *van der Waals*, representa as interações atrativas devido a dipolos instantâneos formados pelo movimento dos elétrons num átomo (Brown, et. al., 1999). A facilidade de distorção da distribuição de carga num íon, pela ação do campo elétrico externo, é o que chamamos da polarizabilidade do íon.

2.3.5. Polarização iônica

A explicação para a inclusão da polarização iônica nestes cálculos se deve a sua importância na formação de várias espécies de defeitos e a sua grande influência nas constantes elásticas e dielétricas. O uso deste modelo é justificável pelo grande sucesso em reproduzir com precisão os dados experimentais como: as propriedades estruturais, dinâmicas e os defeitos em materiais iônicos e semi-iônicos.

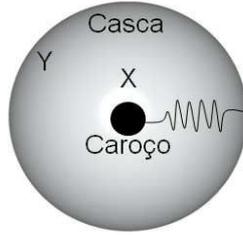


Figura 2.5 – Modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola.

O modelo de polarização da casca-caroço (shell model) foi desenvolvido por Dick e Overhauser (Dick, et. al., 1958). Aqui, um modelo mecânico simples é utilizado, segundo o qual o íon é dividido em um caroço de carga X , que representa o núcleo e os elétrons do interior do íon e, portanto toda a massa do íon, e uma casca de carga Y (Figura 2.5), que imita os elétrons de valência, tal que a carga iônica total é a soma das cargas X e Y . O caroço e a casca são acoplados por uma ‘mola’ de constante elástica k . Entre a casca e o caroço de um mesmo íon, atua somente a força elástica. A polarizabilidade do íon α é dada por:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (2.10)$$

Os parâmetros Y e k para cada íon de um determinado material são geralmente obtidos por ajustes das constantes dielétricas, das propriedades elásticas e dos fônons.

A polarizabilidade dos íons é incluída neste modelo via acoplamento entre as forças de curto alcance e a polarização. Ou seja, as interações de dois corpos são consideradas entre as 'cascas' dos íons, enquanto a interação Coulomb atua sobre todas as espécies, cascas e caroços, dos íons que compõem o material. Isto é feito porque a polarização induzida em um determinado íon é consequência da ação de um campo externo ou de um campo interno gerado pela criação de um defeito, proveniente do deslocamento e distorção da nuvem eletrônica, que deste modo alteram as interações de curto alcance. As interações de curto alcance foram consideradas atuando somente entre as cascas, acoplando assim, a polarizabilidade aos efeitos de superposição das nuvens eletrônicas, assim a polarizabilidade está agora dependente do ambiente.

2.3.6. Minimização da energia da rede

Tendo definido a energia interna (energia da rede) de um sistema, a primeira tarefa a ser executada é a encontrar a estrutura cuja energia é mínima. Este será tipicamente um mínimo da energia potencial, em que as coordenadas iniciais se encontram próximas da posição de equilíbrio do íon. Tentar localizar o mínimo da energia é uma tarefa desafiante e que não tem nenhuma garantia de sucesso. Os mais modernos pacotes computacionais empregam métodos de segundas derivadas, em particular o método de Newton-Raphson, que minimiza a energia da rede com respeito às coordenadas (Catlow, 1982). Nesse método, a energia da rede é expandida como uma série de Taylor até a segunda ordem.

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (2.11)$$

em que as primeiras derivadas podem ser escritas em bloco como o vetor gradiente, g , e a matriz da segunda derivada conhecida como a matriz de Hessian, H .

Podemos fazer uma aproximação harmônica e calcular a expansão até segunda ordem, desprezando os termos superiores. Derivando a Equação (2.11) e em seguida igualando sua derivada a zero, encontraremos uma estimativa para o vetor δx , que conecta a estrutura inicial com a estrutura otimizada, como sendo:

$$\delta x = -H^{-1}g \quad (2.12)$$

em que $g = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ e $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$. Geralmente, podemos utilizar esse procedimento para calcular a posição do mínimo. Depois de sucessivas iterações estaríamos cada vez mais próximo do mínimo, já que próximo do ponto de mínimo, a energia tende a se comportar harmonicamente.

2.3.7. Energia Livre

O método da minimização é eficiente a 0 K, desconsiderando o efeito da temperatura. Um método de incluir a temperatura é através do uso da rede dinâmica (modos normais de vibração), descrito por Born e Huang (Catlow, et. al., 1982). A minimização da energia livre é realizada com respeito à energia livre de Gibbs.

$$G = F + PV \quad (2.13)$$

em que F é a energia livre de Helmholtz, P é a pressão e V o volume da célula. Nas transformações do estado sólido as variações da pressão e do volume são muito pequenas, deste modo podemos considerar a energia interna U aproximadamente equivalente à entalpia H ($U \approx H$) e a energia livre de Gibbs aproximadamente equivalente à energia livre de Helmholtz ($G \approx F$).

A energia livre de Helmholtz é dada pela seguinte relação:

$$F = -kT \ln Z \quad (2.14)$$

em que Z é a função de partição, que contém todas as informações termodinâmicas do sistema, que é definida por:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.15)$$

em que i representa cada nível de energia E_i do sistema, cuja degenerescência é g_i . Se considerarmos uma rede perfeita com N átomos, em uma aproximação harmônica, qualquer tipo de vibração é caracterizado por um número quântico n_1, n_2, \dots, n_{3N} , em que $3N$ é o número total de grau de liberdade. A energia E associado com esse estado é:

$$E_{n_1, \dots, n_{3N}} = U^{rede} + \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h \nu_i \quad (2.16)$$

em que U^{rede} é a energia interna da rede e ν_i é o modo normal de frequência i . Substituindo a equação (2.16) na equação (2.15) temos:

$$Z = \exp\left(-\frac{U^{rede}}{kT}\right) \prod_{i=1}^{3N} \frac{\exp(-h \nu_i / kT)}{1 - \exp(-h \nu_i / kT)} \quad (2.17)$$

Da equação (2.14), finalmente encontramos a energia livre de Gibbs.

$$G \approx F = U^{rede} + \sum_i \left\{ \frac{h\nu_i}{2} + kT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right] \right\} \quad (2.18)$$

Podemos notar que a energia livre de Gibbs é composta de três contribuições: i- Energia interna da rede (energia potencial de ligação entre as espécies químicas que compõem a rede); ii - Soma das energias de ponto zero dos $3N$ osciladores e iii - Energia de excitação dos osciladores, dado pelo peso estatístico de Boltzmann.

2.3.8. Defeitos em sólidos

2.3.8.1. Introdução

Os sólidos cristalinos são formados por uma rede periódica perfeita nas três dimensões. Mas na prática tais sólidos nunca são totalmente perfeitos, isso porque geralmente são encontrados defeitos que são gerados por agitação térmica e consequente vibrações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Há também defeitos propositalmente criados com íons não constituintes da matriz do material, estes defeitos são chamados defeitos extrínsecos. Tais imperfeições afetam diretamente várias características dos materiais, como o processo de difusão atômica e as propriedades ópticas. As imperfeições presentes em estruturas cristalinas podem ser de três tipos básicos de acordo com suas dimensões: defeitos pontuais, defeitos em linha e defeitos de superfície. Detalharemos em especial, os defeitos pontuais.

Os defeitos pontuais possuem dimensão nula, em que os cristais podem apresentar defeitos em pontos isolados de sua estrutura, dando lugar às imperfeições que são confinadas nas três dimensões em pequenas regiões da rede cristalina. Dentre as imperfeições pontuais, as mais importantes são: as vacâncias ou vazios, os átomos intersticiais e os átomos substitucionais (defeitos extrínsecos).

Os tipos de defeitos mais simples são as vacâncias. As vacâncias são vazios pontuais causados pela ausência de átomos em algumas posições da rede cristalina, como mostra a *Figura 2.6(a)*. As vacâncias podem ser originadas durante a solidificação, como resultado de perturbações locais durante o crescimento dos cristais,

ou podem ser criadas pelo rearranjo dos átomos de um cristal, devido à mobilidade atômica.

Outra classe de defeitos são os defeitos intersticiais. Os defeitos intersticiais são imperfeições causadas pela presença de átomos estranhos em interstícios entre átomos vizinhos em posições atômicas normais da rede cristalina, como mostra a *Figura 2.6(b)*. Geralmente, estes defeitos não ocorrem naturalmente por causa da distorção que originam na estrutura, mas podem ser introduzidos por irradiação.

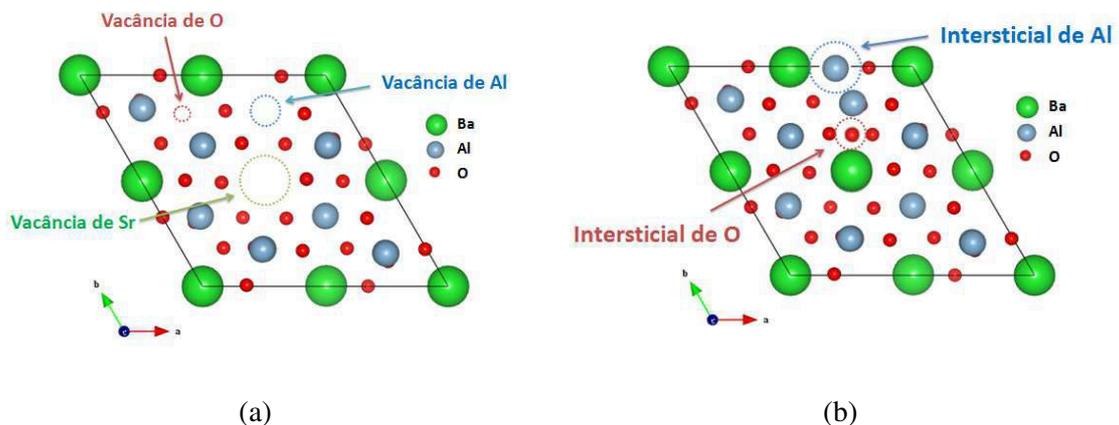


Figura 2.6 – (a) Vacâncias formadas pelas ausências de Ba, Al e O na estrutura do BaAl₂O₄. (b) Átomos de Al e O ocupando posições intersticiais.

2.3.8.2. Defeitos Intrínsecos

A partir da combinação desses defeitos básicos (vacâncias e intersticiais) podemos obter os chamados defeitos intrínsecos, cujos tipos principais são os defeitos Schottky e Frenkel. Eles são responsáveis pelos mecanismos de transporte de carga e massa no “bulk” dos cristais em altas temperaturas. A predominância de um destes tipos de defeitos pode definir o comportamento do material na presença de impurezas. Os defeitos Schottky, Frenkel e suas variações podem ser resumidas abaixo:

- i- Schottky: são formados apenas por vacâncias com as espécies iônicas envolvidas em uma molécula completa do sólido em questão saindo do interior do cristal ocupando sítios disponíveis na superfície e deixando vacâncias no interior do cristal.

- ii- Pseudo-Schottky: como no defeito Schottky, o defeito pseudo-Schottky é também apenas formado por vacâncias. A única diferença é que nos defeitos pseudo-Schottky os defeitos são formados por vacâncias das espécies iônicas dos compostos de partida que deram origem ao composto investigados (i. e., BaO e Al₂O₃).
- iii- anti-Schottky: o defeito anti-Schottky é formado pelo processo inverso do defeito Schottky, em que as espécies iônicas (cátions e ânions) envolvidas saem da superfície do cristal indo para o interior do cristal ocupando sítios intersticiais.
- iv- Frenkel: Os defeitos do tipo Frenkel são formados pela remoção de um íon na rede e a deposição deste num interstício.

2.3.8.3. Defeitos Extrínsecos

Nestes tipos de defeitos as espécies químicas envolvidas (impurezas) são diferentes dos constituintes do material. Neste caso avaliamos o comportamento de impurezas dentro do material. Para isso, construímos alguns modelos usando o mecanismo de compensação de cargas predominantes. Os defeitos propostos têm carga nula por esta ser uma das características em todos os materiais.

As impurezas podem ser isovalentes ou aliovalentes, sendo isovalentes as impurezas com a mesma valência do íon da matriz hospedeira que a impureza vai substituir no cristal, e aliovalentes as impurezas com valência diferente em relação à valência dos íons do cristal original.

No BaAl₂O₄ temos um defeito isovalente quando um íon terra rara (RE³⁺) substitui o alumínio (Al³⁺). Por outro lado, temos um defeito aliovalente quando um íon terra rara (RE³⁺) é incorporado no sítio de Bário (Ba²⁺). Neste segundo caso é necessário um mecanismo de compensação de cargas para que a neutralidade do sistema se mantenha.

Os mecanismos de compensação de cargas que acontecem na natureza podem ser modelados através do cálculo do que é conhecido como *energia de solução*. Os mecanismos de incorporação da impureza em questão são representados por reações

químicas do estado sólido apropriado e cada termo individualmente é calculado obtendo-se a energia de formação de cada um deles. A energia de solução é a energia obtida do balanço energético da reação em questão calculada a partir das energias de formação dos defeitos individuais. O defeito com mais baixa energia de solução será o mais espontâneo.

2.3.8.4. Cálculos da energia dos defeitos

Os cálculos das energias dos defeitos estruturais requerem uma formulação extra nos métodos do cristal perfeito. Isto devido à relaxação dos átomos em torno dos defeitos da rede, ou seja, a energia do sistema é minimizada pela relaxação dos íons próximos aos defeitos. O efeito é grande porque geralmente o defeito é carregado eletricamente e provoca uma perturbação extensa na vizinhança, já que no caso de interações iônicas o campo de relaxação é de longo alcance.

Para os cálculos das energias dos defeitos usamos a estratégia das duas regiões desenvolvida por Mott e Littleton (Mott, et. al., 1938) e aperfeiçoado por Lidiart e Norgett (Lidiard, et. al., 1972). A estratégia das duas regiões está representada na Figura 2.7.

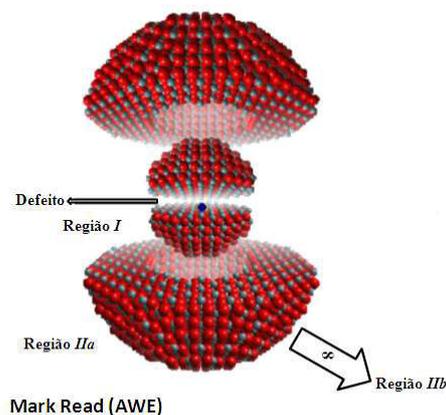


Figura 2.7 – Estratégia de Mott-Littleton contendo o defeito(D) centrado na região I, a região IIa que é a interface entre a região interna I e externa IIb, e a região IIb cujo o raio é finito.

Nesta aproximação, o cristal é dividido em duas regiões: região I, que é esférica e contém o defeito, e região II, que se estende da borda da região I até o infinito. Na região I, as posições dos íons são ajustadas até que as forças resultantes sejam nulas.

Isto é, os íons são relaxados em torno do defeito. O raio da região *I* é selecionado de modo que as forças na região *II* sejam relativamente fracas e a relaxação possa ser tratada, essencialmente de acordo com a resposta harmônica ao defeito. Uma região interfacial *IIa* é introduzida para tratar das curtas interações entre a região *I* e a região *II*.

A justificativa para a utilização dessa estratégia está no fato de que a rede deforma-se mais nas proximidades do defeito, em contrapartida nas regiões mais distantes à perturbação é bem menor. Uma simulação para a região interna é essencial, pois as forças exercidas pelo defeito sobre a vizinhança são fortes.

A estratégia de Mott e Littleton admite que na minimização da energia total do sistema, basta permitir a relaxação dos íons na região *I*. A região *II* não é levada em conta para o cálculo das posições dos íons próximos aos defeitos já que a relaxação da rede tende a decrescer à medida que se distância do defeito, sendo importante somente no cálculo da energia total do sistema defeituoso. Ou seja, a relaxação induzida na região *II* devido ao defeito na região *I* é calculada após a relaxação dos íons da região *I* e o incremento de energia devido a esta relaxação é adicionada ao custo energético total para formar o defeito. Esse cálculo foi bem detalhado por Catlow (Catlow, et. al., 1982).

Podemos escrever a energia total da rede defeituosa de acordo com a estratégia de Mott e Littleton, como sendo:

$$U_{tot}(x, \xi) = U_{11}(x) + U_{12}(x, \xi) + U_{22}(\xi) \quad (2.19)$$

em que $U_{11}(x)$ representa a energia da região *I*, em função das coordenadas cartesianas, x , $U_{22}(\xi)$ representa a energia da região *II*, em função dos deslocamentos dos ions da região *II* de suas posições de equilíbrio, ξ , e $U_{12}(x, \xi)$ é a energia de interação entre as duas regiões.

Nesta fase, não fazemos distinção entre as regiões *IIa* e *IIb*. Se as forças atuando sobre a região *II* são pequenas, então podemos assumir que a resposta dos átomos nesta região será puramente harmônica. Assim, a energia da região *II* pode ser escrito como:

$$U_{22}(\xi) = \frac{1}{2} \xi^T H_{22} \xi \quad (2.20)$$

H_{22} em que é a matriz Hessiana para a região *II*. Se agora aplicamos a condição de que o deslocamentos na região *II* é pequeno o suficiente para considerar que os íons nesta região ainda estão em equilíbrio, temos a seguinte condição:

$$\left(\frac{\partial U_{tot}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x = \left(\frac{\partial U_{12}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x + H_{22} \xi = 0 \quad (2.21)$$

Combinando a equação (2.19) e (2.20), é possível eliminar a energia da região *II* da energia total sem o cálculo direto da matriz Hessian (o que seria de dimensão infinita):

$$U_{tot}(x, \xi) = U_{11}(x) + U_{12}(x, \xi) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_{12}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x \xi \quad (2.22)$$

Assim, o problema de calcular a energia da região *I* e da região *II* foi reduzido em calcular a energia da região *I* e sua interação com a região *II*, sem ter que calcular a energia da região *II*. A energia de um defeito pontual é dada pela diferença entre a energia da região *I* e *II* perfeita e a energia da região *I* e *II* deformada pelo defeito.

$$U_{defeito}(x, \xi) = U_{tot}^d(x, \xi) - U_{tot}^p(x, \xi) \quad (2.23)$$

A utilização desta relação facilita, de maneira significativa, os cálculos. Já que, desse modo calculamos a energia da rede defeituosa e a energia da rede perfeita separadamente.

2.3.9. Níveis de energias dos íons terras raras trivalentes

Na primeira década do século XX descobriu-se que, em baixas temperaturas, o espectro de emissão dos íons terras raras trivalentes (RE^{3+}) em um meio químico era formado por um grande número de linhas (Bequerel, 1908). Esse fenômeno só foi completamente compreendido com o conhecimento da física quântica.

Trabalhos seguintes (Bethe, 1930) sugeriam que o desdobramento dos níveis de energia dos íons terras raras quando inseridos em um meio químico é influenciado pela simetria local ao redor do RE^{3+} (campo cristalino). Em outros trabalhos, Vleck (Vleck, 1937) atribuiu às transições observadas em materiais contendo íons terras raras a

mecanismo vibrônicos. Seguido por outros trabalhos que incluíam a participação de mecanismo de dipolo elétrico nas intensidades das transições.

Através da mecânica quântica, podemos determinar os níveis de energia de um íon terra rara, resolvendo a equação de Schrödinger para o seguinte hamiltoniano do íon livre:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \hat{p}_i^2 - Ze^2 \sum_i \frac{1}{|r_i|} + e^2 \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \hat{H}_{SO} \quad (2.24)$$

em que o primeiro e segundo termo é devido ao movimento dos elétrons sob ação do núcleo de carga Ze , o terceiro atribuído a interação elétron-elétron e o ultimo termo devido ao acoplamento spin-órbita.

O hamiltoniano do íon livre também pode ser escrito por meio de parâmetro (Wybourne,1964), sendo conhecido como hamiltoniano paramétrico, sendo assim definido:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & \sum_{k=0,2,4,6} F^k f^k + \zeta_{4f} A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7) \\ & + \sum_{\lambda=2,3,4,6,7,8} T^\lambda t_\lambda + \sum_{\nu=0,2,4} M^\nu m_\nu + \sum_{i=2,4,6} P^i p_i \end{aligned} \quad (2.25)$$

em que:

F^k são integrais radiais de Slater;

f^k são operadores que representam a parte angular da repulsão eletrostática;

$\zeta_{4f} A_{SO}$ descreve a interação spin-órbita, em que ζ_{4f} é a integral radial e A_{SO} representa a parte angular;

α, β, γ descrevem as interações de dois corpos;

$G(G_2)$ e $G(G_7)$ são os operadores Casimir;

L é o momento angular orbital total.

$T^\lambda t_\lambda$ representa a interação de três elétrons, sendo T^λ os parâmetro e t_λ os operadores;

M são as integrais de Marvin;

P^i descreve as acoplamento spin outra-órbita;

Os termos F^k , ζ_{4f} , α , β , γ , T^λ , M^ν e P^i pode ser encontrado para todos os íons terras raras no cristal de LaF, obtidos por Carnall (Carnal,1989) por meio de ajuste fenomenológico.

2.3.9.1. Teoria do campo Cristalino

A teoria do campo cristalino, baseada no modelo eletrostático, tem sido utilizada há bastante tempo por ser mais simples e mais prática. Ela consiste em considerar os íons ligantes como fonte de um potencial eletrostático produzido por cargas ou dipolos que modificam (distorcem) os orbitais do íon central, ou seja, o íon terra rara (RE^{3+}). Quando um íon é imerso no campo cristalino e os elétrons opticamente ativos sentem a ação de um campo, a simetria esférica do íon terra rara, que existia quando ele estava livre, é removida, e o íon, agora assume a simetria do sítio. Isto é, a alteração na degenerescência dos multipletos $^{2S+1}L_J$ em diferentes níveis Stark (também chamados de níveis do campo cristalino) faz com que algumas transições, que antes eram proibidas, sejam permitidas.

Deste modo, podemos usar a teoria do campo cristalino, que introduz parâmetros ajustáveis para o hamiltoniano de interação entre os elétrons 4f e o campo cristalino, os chamados parâmetros de campo cristalino (B^k_q), para prever os números e disposições de níveis quando um íon terra rara está localizado em um sítio da matriz hospedeira.

Como a interação do campo cristalino com os elétrons 4f é fraca, devido à blindagem eletrônica causada pelos orbitais mais externos dos íons terras raras, ela pode ser tratada como uma pequena perturbação, H_{CC} , acrescentada ao hamiltoniano do íon livre. Tão logo, o hamiltoniano completo deve ser escrito como:

$$H = H_0 + H_{CC} \quad (2.26)$$

em que H_0 é dado pela equação (2.25) e H_{CC} é a interação entre os elétrons do íon central e campo cristalino. Essa nova interação faz quebrar a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ devido à violação da regra de Laporte alterando os níveis de energias, permitindo algumas transições antes proibidas. A regra de Laporte proíbe transições por dipolo

elétrico entre estados de mesma paridade, a exemplo das transições $4f - 4f$ para o íon livre. Contudo, essa regra pode ser violada quando o sistema atômico (íon terra rara) se encontra imerso no campo cristalino cuja simetria não apresenta centro de inversão. Isso ocorre porque, nesse caso, a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas. Quando a simetria do campo cristalino apresenta centro de inversão à distorção ocorre, mas não leva a mistura de estados com paridades opostas; os estados resultantes continuam com paridades bem definidas e a regra de Laporte não é violada.

A Teoria do Campo Cristalino explica de uma maneira relativamente simples a interação entre o meio químico e as funções de onda $4f$ (Gschneidner e Eyring, 1996). A idéia original da Teoria do Campo Cristalino teve início com o conhecimento do Modelo de Cargas Pontuais (MCP) (Bethe, 1930). No modelo de cargas pontuais, a interação do íon terra rara com o meio é considerada puramente eletrostática (Wybourne, 1964), em que os íons ao redor do RE^{3+} (Primeiros vizinhos ou primeira esfera de coordenação) são tratados como fonte de um potencial eletrostático produzidos por cargas pontuais. Deste modo, o H_{CC} é comumente escrito na seguinte forma:

$$H_{CC} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(\Omega_i) \quad (2.27)$$

em que o B_q^k é o parâmetro de campo cristalino do modelo de cargas pontuais, $C_q^{(k)}$ é o operador tensorial irredutível e $\Omega_i \equiv (\theta_i, \varphi_i)$ é a coordenadas angulares.

Devido ao fato que no modelo de cargas pontuais a ligação entre os íons terra rara e seus primeiros vizinhos serem puramente eletrostática e os íons serem considerados como cargas pontuais, discrepâncias sistemáticas com relação aos respectivos valores experimentais são apresentadas. Assim, algumas correções para o modelo são empregadas e ainda hoje estudadas.

Entre algumas correções, Karayanis e Morrison (Karayanis e Morrison, 1975) propuseram um modelo semi-empírico com base em argumentos nos quais as integrais radiais $\langle r^k \rangle$ do íon livre se modificam na presença de um ambiente químico e os orbitais $4f$ sofrem um forte efeito de blindagem provocado pelas subcamadas $5s$ e $5p$

mais externas preenchidas. Nessa abordagem empírica os B_q^k são expressos da seguinte maneira:

$$B_q^k = \frac{(1 - \sigma_k)}{\tau^k} B_q^k \text{ (cargas pontuais)} \quad (2.28)$$

em que σ_k são os fatores de blindagem produzida pelas subcamadas 5s e 5p preenchidas e τ é um parâmetro ajustável, com a finalidade de simular a modificação das integrais radiais do íon livre num ambiente químico.

Outra tentativa para resolver as discrepâncias do modelo de cargas pontuais é considerar as contribuições eletrostáticas do tipo multipolar (Faucher, et al,1980). Entretanto, resultados experimentais mostram que estas contribuições também não resolvem as discrepâncias acima mencionadas (Faucher e Dexpert-Ghys, 1980).

2.3.9.2. Teoria do recobrimento simples (“simple overlap model”-SOM)

Visando diminuir a discrepância entre os valores fenomenológicos e teóricos dos B_q^k , Malta (Malta, 1982) introduziu o modelo de recobrimento simples (SOM-Simple overlap model), baseado nas seguintes premissas:

- (i) A energia potencial dos elétrons 4f, devido à presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas em pequenas regiões centradas em torno da meia distância entre o íon central e cada ligante.
- (ii) A carga em cada região é dada por $-g_j e \rho_j$, em que ρ_j é a integral de recobrimento entre os orbitais 4f e a camada de valência do átomo (íon) ligante j , e g_j é um fator de carga (ver Figura 2.8).

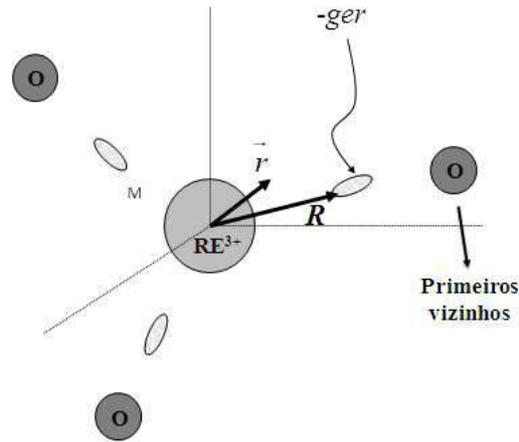


Figura 2.8 – Representação esquemática do modelo do SOM.

De acordo com essas premissas, os parâmetros do campo cristalino podem ser obtidos agora da seguinte forma:

$$B_q^k(SOM) = \rho(2\beta)^{k+1} B_q^k \text{ (cargas pontuais)} \quad (2.29)$$

Em que

$$\rho_j = \rho_0 \left(\frac{R_{min}}{R_j} \right)^{3,5} \quad (2.30)$$

e

$$\beta_j = \frac{1}{1 \pm \rho_j} \quad (2.31)$$

Em que $\rho_0=0.05$ e R_{min} é a menor das distâncias R_j e β_j é o parâmetro que leva em conta as situações em que o baricentro da região de recobrimento está mais deslocado para o lado do átomo (íon) ligante ou para o lado do íon central.

2.3.10. Propriedades de superfícies

As propriedades das superfícies são de grande importância, como a maior parte das propriedades, uma vez que controlam a interação entre a substância e o ambiente externo. A própria forma das partículas ou cristais é determinada pelas propriedades da

superfície em relação ao volume. Na catálise, por exemplo, as reações do material ocorrem predominantemente nas superfícies.

Os trabalhos de Tasker (Tasker, 1978), Mackrodt e Stewart (Mackrodt and Stewart, 1977) foram pioneiros na simulação atômica das superfícies de sólidos polares. Inicialmente, essas simulações concentraram-se em cerâmicas simples, como os halogênios cúbicos e óxidos binários (Colbour, et al., 1983)(Tasker and Duffy, 1984). Estudos recentes também têm considerado os óxidos ternários (Davies, et al., 1994).

A propriedade termodinâmica da superfície de um material é medida de acordo com a energia de superfície. A energia de superfície específica é definida como a energia por unidade de área necessária para transformar uma região do *bulk* em uma região da superfície. Assim, a energia de superfície é dada por:

$$\gamma = \frac{U_{surp} - U_{bulk}}{A} \quad (2.32)$$

onde U_{surp} é a energia de uma superfície, U_{bulk} é a energia do *bulk* para um mesmo número de íons da superfície, e A é a área (Watson, et al., 1997).

As superfícies são modeladas considerando um único bloco, como mostrado na Figura 2.9. A simulação é facilitada pela divisão do sólido em duas regiões, uma região próxima à superfície, a Região 1, composta dos átomos adjacentes à superfície, e uma região externa, Região 2 (ver Figura 2.9). Os íons na região 1 estão liberados a relaxar para obter a configuração de mínima energia, enquanto os íons da Região 2 são fixos em suas posições de equilíbrio no *bulk*. Em todos os casos, os cálculos foram realizados em uma região totalmente convergente. As forças exercidas sobre os íons são calculadas dentro do modelo em que os potenciais interatômicos são utilizados, como descrito na seção 2.3.2.

Existem duas abordagens práticas que são amplamente utilizadas para determinar a energia de superfície computacionalmente. Em uma delas, uma rede bidimensional do material é criada a partir do *bulk*, criando assim duas superfícies em geral. Este método tem a vantagem de poder ser usado dentro de programas que só permitem condições de contorno tridimensional.

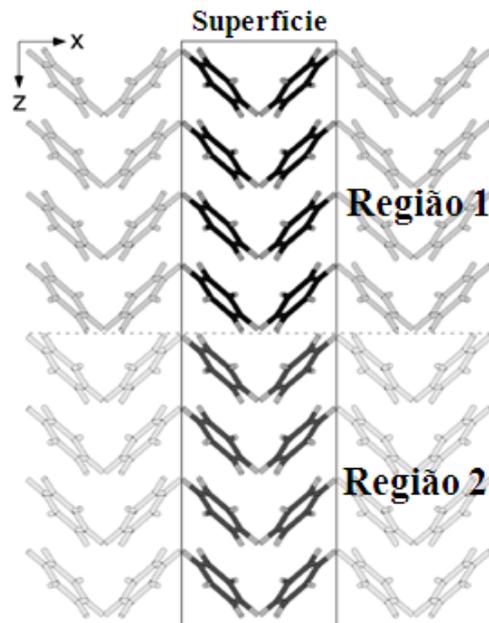


Figura 2.9 – Estratégia das duas regiões no cálculo da superfície.

Uma condição para o cálculo da energia de superfície é que não haja dipolo perpendicular à superfície, isso porque tal dipolo leva a uma divergência no cálculo da energia de superfície (Bertaut, 1958). Tasker (Tasker, 1978) definiu três tipos de superfícies:

- (i) Superfícies composta de camadas estequiométrica onde não têm dipolos perpendiculares à superfície (ver Figura 2.10 (a));
- (ii) Superfícies composta de unidades de repetição de multicamadas que não têm dipolo (ver Figura 2.10 (b)).
- (iii) Superfícies composta por multicamada que têm um dipolo perpendicular a superfície (ver Figura 2.10 (c)). Deste modo, a superfície não é estável, assim, essas superfícies devem ser reconstruídas para a remoção dos dipolos.

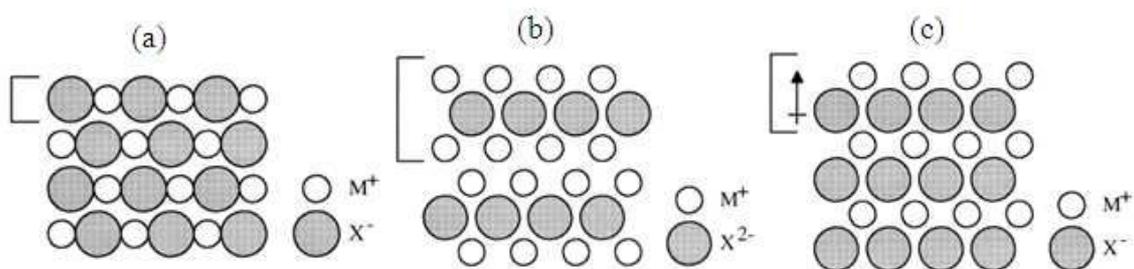


Figura 2.10 – Ilustração dos três tipos de superfície.

2.3.11. Morfologia

A morfologia de um cristal é a forma macroscópica que o material adota. Esse pode ser facilmente observado por um microscópio eletrônico e que deve fornecer um meio para testar a validade do modelo de simulação. Naturalmente, a realidade é bem mais complexa, pois a morfologia é sensível à presença de impurezas e muitos outros fatores, tais como aqueles relacionados com a preparação da amostra. Conseqüentemente, existem materiais que podem ser observado em diferentes morfologias para o mesmo compostos (ex. a calcita (CaCO_3)). Apesar disso, a previsão da morfologia para muitos materiais inorgânicos puros, utilizando técnicas atomísticas, é surpreendentemente bem-sucedida.

A morfologia da partícula pode ser calculada com base nas energias de superfície ou energia de ligação (Watson, et al., 1997), que normalmente estão relacionadas em representar o crescimento sob condições de controle termodinâmico e cinético, respectivamente. De acordo com a seguinte equação:

$$\lambda = \frac{h_i}{\gamma_i} \quad (2.33)$$

onde h_i é o vetor normal à face de um ponto dentro da partícula, γ_i energia de superfície e λ é uma constante que depende do tamanho absoluto do partícula resultando na morfologia do cristal como mostrado na *Figura 2.11*.

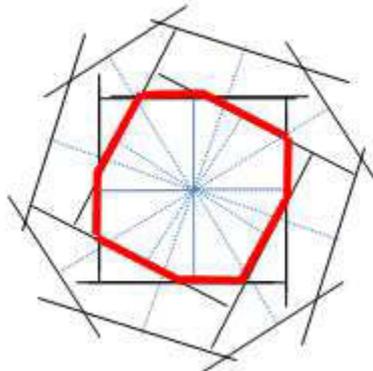


Figura 2.11 – Representação esquemática do calculo da morfologia de um cristal bidimensional.

2.4. Parte Experimental

2.4.1. Método Sol-gel

O primeiro material obtido a partir do método Sol-gel foi relatado por M. Ebelmen em 1845, na fabricação de cerâmicas na França (Attia, et al., 2002). Embora já tenha sido estudado antes, este método foi mais extensivamente utilizado em meados da década de 1970, quando se mostrou eficiente em produzir uma grande variedade de materiais inorgânicos, formadas a partir de soluções de óxidos de metais. Através do método Sol-gel, é possível produzir óxidos inorgânicos com temperaturas mais baixas do que os métodos convencionais.

O processo Sol-gel envolve a evolução das redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal (sol) e gelificação do sol para formar uma rede em uma fase líquida (gel). O sol é uma dispersão coloidal de pequenas partículas em um líquido e o gel um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios, formando uma rede contínua. As reações Sol-gel promovem o crescimento das partículas coloidais (sol) e a formação de uma rede contínua (gel) através da hidrólise e reações de condensação de monômeros óxidos inorgânicos (Cao, 2004)(Brinker e Scherer,1990). Os precursores geralmente usados no método sol-gel convencionais são os alcóxidos metálicos, mas atualmente, tem sido usado não apenas os alcóxidos, mas também, metodologia que usa dispersões coloidais formadas a partir de sais orgânicos ou inorgânicos (Zarzycki, 1997).

Este processo vem sendo utilizado devido à simplicidade metodológica, alta pureza, baixas temperaturas, versatilidade, aplicabilidade e homogeneidade química, que atribui ao óxido final uma composição homogênea. A homogeneidade, no caso de materiais dopados, é de extrema importância em materiais luminescentes, já que nestes casos a emissão é frequentemente devido aos dopantes (Cicillini, 2006) (Nedelec, 2007).

2.4.2. Método Sol-gel protéico

O método Sol-gel protéico é uma rota sol-gel modificada para síntese de materiais nanométricos, desenvolvida na Universidade Federal de Sergipe por Macêdo (Macêdo e Sasaki, 1998). A diferença básica entre os dois métodos está principalmente na utilização de diferentes solventes na dispersão coloidal. No método sol-gel convencional geralmente são usados os alcóxidos metálicos. O método usando alcóxidos possui algumas desvantagens, como por exemplo, a solubilidade limitada destes alcoóis e o alto custo de seus reagentes, inviabilizando assim, a aplicação do processo em larga escala (Zarzycki, 1997). Já no método sol-gel protéico é utilizado a água de coco, como solvente. Este último, tendo a vantagem da baixa toxicidade comparada aos alcóxidos convencionais, grande abundância na região nordeste do Brasil, baixo custo, e simplicidade de produção.

A água de coco verde é composta principalmente de água (93%) e de outros nutrientes (7%), como proteínas, carboidratos, potássio, cloro, lipídios, sódio, cálcio, magnésio, fósforo e ferro (Aragão, 2000). As proteínas são compostas por 20 aminoácidos padrões, sendo a do coco formada principalmente pela arginina, alanina, cisteína e serina (Silva, 1997).

Na primeira etapa de formação do material ocorre à formação do sol, como podemos ver na etapa (i) da *Figura 2.12*. Nesta fase, os sais metálicos (cloretos, nitratos) dispensados na água de coco, se ligam a alguns dos componentes dos aminoácidos presentes na água de coco, principalmente a alanina (Meneses, 2003), que têm oxigênios carregados negativamente que podem se ligar aos cátions metálicos (Aragão, 2000). Desta ligação são formadas grandes cadeias poliméricas. Essas grandes cadeias poliméricas em estruturas rígidas é o que chamamos de “gel”. No gel, as partículas formam uma rede contínua, como mostrada na etapa (ii) na *Figura 2.12*. A possibilidade da polimerização de ou entre componentes envolvidos na solução, ou a formação do sol pode ser através da união do metal de cada sal aos aminoácidos, ou de preferência em apenas um dos aminoácidos, de cada uma das proteínas contidas na água de coco verde.

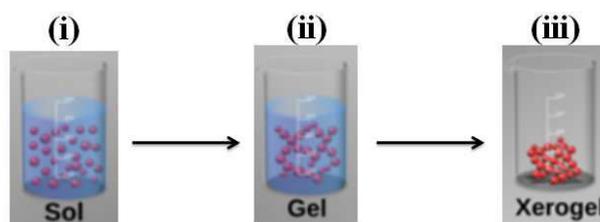


Figura 2.12 – Etapa (i)-Sol; Etapa (ii)-Gel e Etapa (iii)-Xerogel.

Na formação do produto final, como mostrado na etapa (iii) da *Figura 2.12*, o solvente e os componentes orgânicos do gel são removidos por secagem. A secagem por evaporação normal da suspensão coloidal provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel, resultando na formação do xerogel. O xerogel pode-se assumir que seja simplesmente um gel que foi seco. Ou seja, o xerogel é obtido através de simples secagem evaporativa, removendo a água fracamente ligada à estrutura (Varela, et al., 2002).

2.5.2. Mecanismos de fosforescências

A descoberta da fosforescência de longa duração no $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ marcou o início de uma busca de mecanismos que pudessem explicar tal fenômeno. Até então, relativamente pouca pesquisa tinha sido feita sobre este assunto. Informações sobre os portadores de carga e as armadilhas são conhecidas nesse material. Porém, detalhes como a natureza e a origem das armadilhas e os portadores de carga ainda não estão muito claros. No entanto, desde 1996, diversos mecanismos foram sugeridos, variando entre modelos básicos e complexos, com armadilhas de carga de vários tipos e profundidades.

Quatro diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a fosforescência nos aluminatos. O mecanismo de Matsuzawa et al. (Matsuzawa, et al., 1996) sugere que elétrons são promovidos da banda de valência para o estado excitado do Eu^{2+} , quando irradiado por UV, reduzindo-o para Eu^+ . Os buracos gerados na banda de valência são armadilhados pelo Dy^{3+} , ou seja, gerando Dy^{4+} . Contudo, a formação de Eu^+ e Dy^{4+} são improváveis de ocorrer sob iluminação UV (Clabau, et al., 2005).

O mecanismo proposto por Aitasalo et al. (Aitasalo, et al., 2003) para o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ se baseia na hipótese que a formação de Eu^+ é altamente improvável, quando excitado por UV-VIS. Aitasalo propôs que a excitação por UV promove os elétrons da banda de valência para um nível discreto de origem desconhecida, enquanto que o buraco criado na banda de valência é armadilhado por uma vacância de cálcio (V_{Ca}''). Aitasalo assumiu que a energia térmica permite a transferência dos elétrons do nível discreto de origem desconhecida para uma vacância de oxigênio $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, a partir do qual uma recombinação ocorre em direção ao nível da vacância de cálcio V_{Ca}'' . A energia liberada é então transferida para um íon Eu^{2+} , que é excitado e dexcitado instantaneamente.

O mecanismo de Beauger (Beauger, 1999) proposto para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ é semelhante ao mecanismo de Aitasalo ao dizer que os elétrons são excitados para um nível discreto de origem desconhecida, que há captura dos buracos criado na banda de valência em níveis de vacância de cátions e que há a ocorrência de transferência de energia para Eu^{2+} . No entanto, ele assumiu que o energia térmica permite que os buracos sejam desarmadilhados para a banda de valência, e então, a energia liberada da recombinação dos elétrons presentes nos níveis discreto de origem desconhecida com a banda de valência é então transferida para um íon Eu^{2+} , que é excitado e dexcitado instantaneamente.

O mecanismo mais aceito atualmente é o mecanismo de Clabau (Clabau, et al., 2005) para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, com ou sem Dy^{3+} . Este mecanismo, mostrado na *Figura 2.13*, se baseia no fato que os orbitais d do Eu^{2+} estão localizados perto da banda de condução do SrAl_2O_4 , que a concentração Eu^{2+} diminui sob excitação UV, e que as amostras sempre têm uma pequena quantidade de íons Eu^{3+} , porque é impossível para reduzir todos os íons de Eu^{3+} em Eu^{2+} sob as condições de síntese empregadas. Sob irradiação UV, os elétrons são promovido a partir dos níveis $4f$ ocupado do íons de Eu^{2+} para os níveis $5d$ vazios e da parte superior da banda de valência para os níveis $4f$ desocupados do Eu^{3+} residual. Os elétrons promovido para os níveis $5d$ podem ser armadilhados em vacâncias de oxigênio $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, enquanto que os buracos criados na banda de valência podem ser armadilhados por vacâncias de estrôncio (V_{Sr}'') ou alumínio (V_{Al}'''). Devido a esses processos de captura, Eu^{2+} é oxidado a Eu^{3+} , enquanto que o Eu^{3+} residual é reduzido a Eu^{2+} . A energia térmica à temperatura ambiente faz com que os elétrons armadilhados nos níveis $5d$ do Eu^{2+} sejam desarmadilhados levando,

potanto, a emissão $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($8S_{7/2}$) fosforescente no verde. A emissão em 450 nm no azul, observada apenas a baixas temperaturas (abaixo de 150 K), é provavelmente devido à transferência de carga da estado fundamantelal $4f^7$ do Eu^{2+} para a banda de valência e que está associado a um mecanismo desarmadilhamento de buraco.

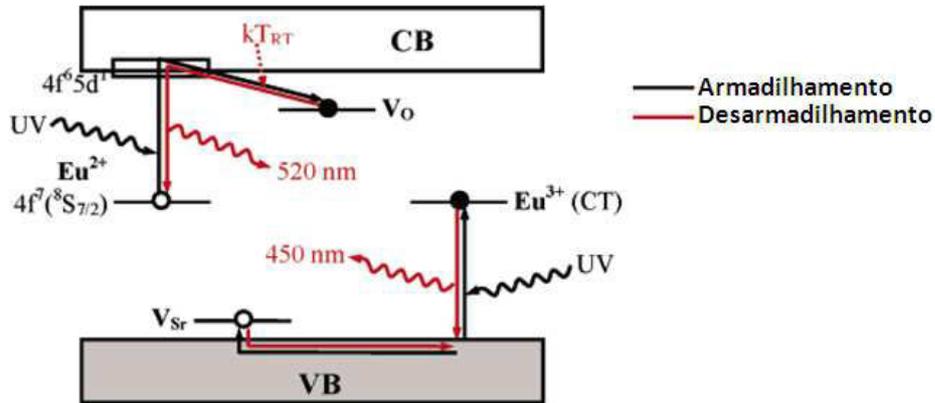


Figura 2.13 – Mecanismo de Fosforescência de longa duração proposto por Clabau (Clabau, et al., 2005) para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$.

A influência dos co-dopantes é explicada pela sua contribuição na estabilização das vacâncias de oxigênio. O potencial de ionização das terras raras é ser usado como uma medida para a extensão dessa estabilização, uma vez que um menor potencial de ionização fará com que o co-dopante atraia mais fortemente as vacâncias de oxigênio, aumentando a profundidade da armadilha (Clabau, et al., 2006).

CAPÍTULO 3 – Materiais e metodologias

3. MATERIAIS E METODOLOGIAS

3.1. *Simulação atomística*

3.1.1. *Introdução*

Neste trabalho, o uso da modelagem computacional, visa estudar as propriedades dos defeitos e das superfícies do BaAl_2O_4 . Sendo assim, as etapas para tal foram divididas da seguinte forma: i – Levantamento bibliográfico das propriedades conhecidas do material (estruturais e físicas); ii – Obtenção de um novo conjunto de parâmetros para os potenciais de interação de curto alcance agindo entre os íons da rede hospedeira que reproduzisse as estruturas cristalinas de todos os compostos da família. Ao final desta etapa tínhamos uma parametrização eficiente e completa para os estudos posteriores; iii – Aplicação dos potenciais obtidos na etapa anterior para o estudo dos defeitos intrínsecos como Schottky, anti-Schottky, pseudo-Schottky e Frenkel e determinação do mecanismo predominante. Nesta etapa calculamos os defeitos básicos e, com bases nestes, obtivemos as energias de solução para os defeitos intrínsecos; iv – Cálculo das energias de solução para os defeitos extrínsecos gerados pelos íons terras raras trivalentes. Nesta etapa calculamos as energias de formação para diversas configurações dos defeitos e em seguida, através das reações de estado sólido, as energias de solução para cada defeito através de dois métodos; v – Cálculo das energias de solução para o mecanismo de redução dos íons terra raras ($\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{2+}$) utilizando vários agentes redutores. Nesta etapa calculamos as energias de formação e em seguida, através das reações de estado sólido, as energias de solução para cada defeito através de dois métodos; vi – Cálculo das energias de superfícies para vários índices de Miller e a morfologia do BaAl_2O_4 puro. Nesse estágio, predizemos a morfologia utilizando as energias de superfície para as superfícies não simétricas.

A simulação computacional estática permite a determinação das posições dos íons da rede e das impurezas nelas inseridas. Estas posições foram utilizadas para calcular as transições dos íons terras raras trivalentes baseadas nas teorias de Judd e Ofelt (Ofelt,1976) e o modelo do recobrimento simples (SOM) (Malta,1982). O mais importante nesse estudo é a identificação dos principais efeitos do material através do

conhecimento dos mecanismos mais simples, isto é, aqueles que consomem menos energia para ocorrer.

Nas sessões a seguir nós detalhamos as principais possibilidades de cálculos usando os programas GULP (Gale,1996)(Gale,1997)(Gale, et. al., 2003) e METADISE (Watson et al., 1996) através da simulação computacional estática, e descreveremos as etapas efetuadas neste trabalho.

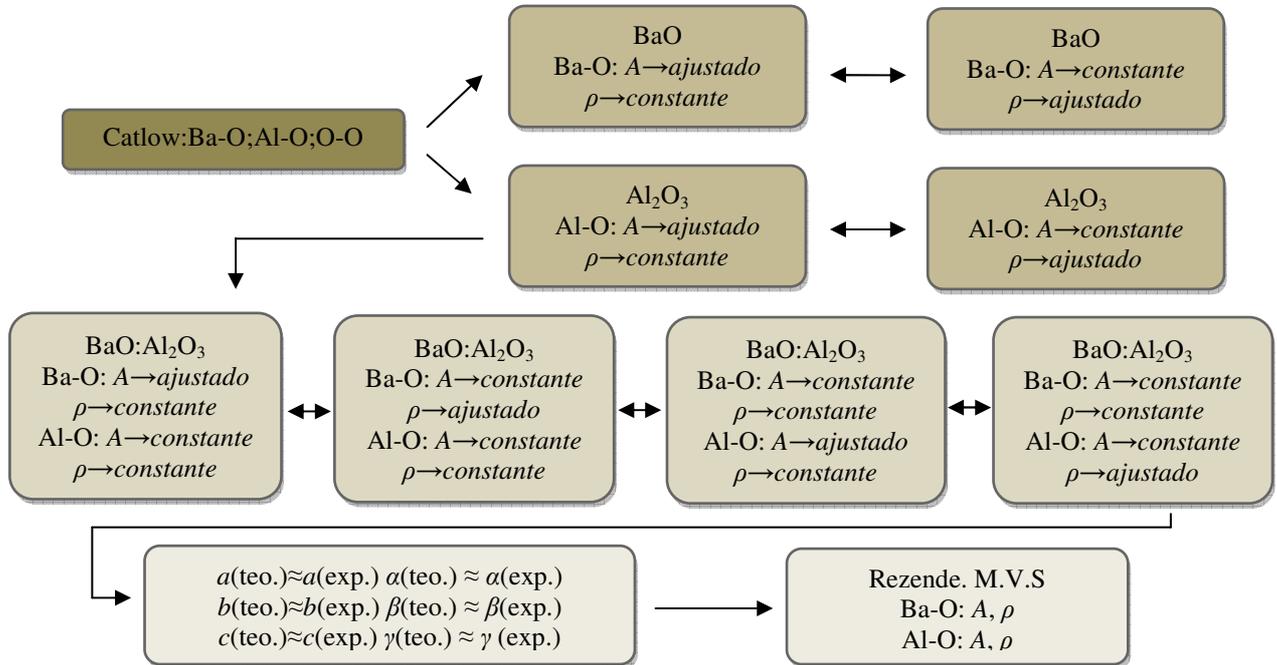
3.1.2. Parametrização dos potenciais

A obtenção dos parâmetros dos potenciais de curto alcance é um passo muito importante para um subsequente cálculo das energias dos defeitos. O programa utilizado permite escolher qual o melhor potencial a ser utilizado a cada material, dentre eles temos o potencial de Buckingham, Born-Mayer, Lennard Jones e Morse, podendo ser ainda incluídos o potencial harmônico, o de três corpos e quatro corpos.

O primeiro passo ao estudar um material é escolher qual o potencial que melhor se adapta as interações estudadas. Os parâmetros de tal potencial são obtidos através do ajuste empírico, que consiste em ajustar os parâmetros do potencial de curto alcance (A , ρ , C , Y e k) até que os valores dos parâmetros de rede e outras propriedades estejam as mais próximas possíveis de valores experimentais. Deste modo obtemos um conjunto de parâmetros do potencial de curto alcance que podem ser utilizados em toda família dos aluminatos de Bário disponíveis.

Para o ajuste dos parâmetros do potencial procedemos da seguinte forma (ver *Fluxograma 3.1*): i- Obtivemos o potencial para a interação Ba-O, Al-O e O-O do texto editado por Lewis et al. (Lewis et al., 1985); ii- Ajustamos empiricamente os potenciais para os óxidos de Bário e de Alumínio, onde ora foi ajustado A , mantendo ρ e C fixos, ora ajustado ρ , mantendo A e C fixos, para a interação Ba-O e Al-O, respectivamente. iii- Os parâmetros ajustados para os óxidos de Bário e de alumínio separadamente são aplicados a todos compostos dos aluminatos de Bário e em seguida reajustamos, ora ρ , mantendo A e C fixos, ora A , mantendo ρ e C , ora para a interação Ba-O, ora na interação Al-O e deixando fixo a interação O-O. De modo que fazemos esse

procedimento acompanhando como se comportam os parâmetros da rede de todos os compostos da família dos aluminatos de bário.



Fluxograma 3.1 – Procedimento no ajuste empírico dos parâmetros do potencial.

3.1.3. Cálculo dos defeitos intrínsecos

Os defeitos intrínsecos mais comuns nos cristais isolantes são os defeitos Schottky, anti-Schottky, pseudo-Schottky e Frenkel. Esses defeitos são responsáveis pelos mecanismos de transporte de carga e massa nos materiais, além dos mecanismos de compensação de cargas local e a predominância de um destes tipos definirá posteriormente os modelos que serão elaborados quando inserimos impurezas no interior do material.

Os defeitos intrínsecos são constituídos de defeitos elementares chamados de vacância e intersticiais e a combinação destes defeitos elementares produzem defeitos ainda mais complexos. Para a obtenção dos defeitos intrínsecos primeiro calculamos as energias da vacância de todos os íons não equivalentes de todas as estruturas dos aluminatos de Bário e da energia de formação de cada íon (isto é, Ba, Al, O) em posições intersticiais e, a partir das reações de estado sólido, calculamos as energias de soluções dos defeitos intrínsecos.

3.1.4. Cálculo dos defeitos extrínsecos

Defeitos extrínsecos são defeitos causados pela inserção de impurezas dentro do material. Sua energia de formação é calculada através de reações de estado sólido incluindo mecanismos de compensação de cargas quando necessário.

Primeiramente calculamos a energia de formação do íon terra rara já com o mecanismo de compensação de cargas (isto é, defeito ligado), quando necessário. Em seguida, usando equações do estado sólido, calculamos as energias de solução através de dois métodos: método de diluição infinita e o método de solução ideal.

O método de diluição infinita é baseado num sistema de reações para obtenção as energias de solução para um único defeito causado pelo dopante e todos os outros defeitos necessários para a compensação de cargas. Nesse método é considerado o limite de diluição infinita. O método de solução ideal também é baseado num sistema de reações onde é possível levar em conta o efeito da concentração do dopante na matriz.

3.1.5. Cálculo das energias de superfícies e morfologia

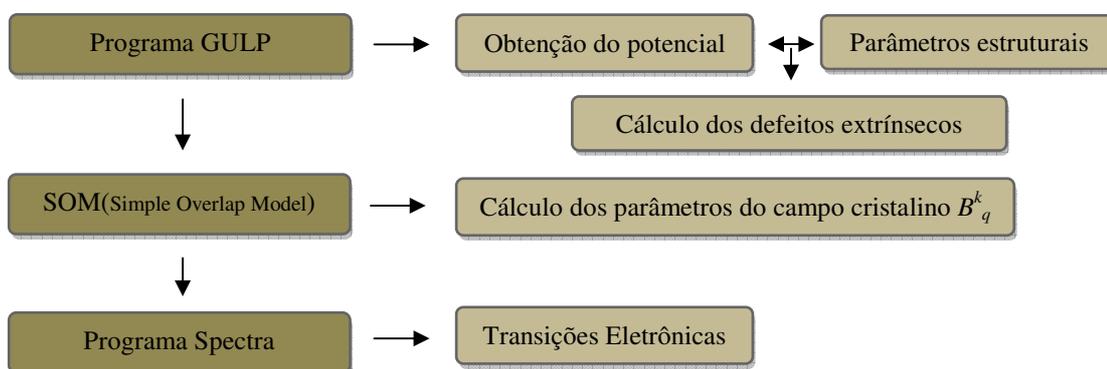
A Energia de superfície é definida como o ‘gasto’ termodinâmico para criação de uma superfície no *bulk* de um material. A energia de superfícies foi calculada segundo a equação 2.32, mostrada na seção 2.4.10. Para isso, foi gerada, primeiramente, diferentes superfícies com diferentes cortes. O corte de menor energia, para cada superfície, era então calculado. Era também obtido à energia do *bulk* com a mesma área de cada superfície calculada.

Uma vez conhecida as energias de superfícies, esse resultado era usado para prever a morfologia do material através do modelo de equilíbrio. Em que, nesse caso, assumindo que a morfologia é derivada das energias de superfícies de menores energias. Assim, os cortes para cada superfície que apresentavam as menores energias de superfície eram considerados nos cálculos da morfologia do material.

3.2. Obtenção dos parâmetros do campo cristalino e níveis de energias

O cálculo dos níveis de energias dos estados $4f^n$, e conseqüentemente, das transições eletrônicas $4f-4f$ dos íons terras raras trivalentes pode ser dividido em três etapas. Numa primeira etapa, as posições do íon dopante e dos seus primeiros vizinhos depois da relaxação provocada pela acomodação do dopante na matriz cristalina são obtidas através do programa GULP, utilizando o método Mott e Littleton, como descrito na seção 2.4.8.4.

Em uma segunda etapa, as posições dos dopantes e de seus primeiros vizinhos são utilizadas para obter os parâmetros do campo cristalino (B_q^k), utilizando uma rotina escrita no Mathcad baseado no modelo do SOM (*Simple overlap model*). Em uma última etapa, os parâmetros do campo cristalino obtidos na etapa anterior e os parâmetros do íon livre, são utilizados no programa Spectra para obter os níveis de energias. Todo o processo pode ser visto no *Fluxograma 3.2*.



Fluxograma 3.2 – Etapas para obter as transições eletrônicas.

3.3. Programas

Os programas de simulação atomística são baseados num conjunto de rotinas para cálculos baseados na minimização da energia de uma rede cristalina, como os descritos no capítulo 2. Tais programas permitem o cálculo de energias de defeitos, obtenção dos potenciais interatômicos através de métodos empíricos, propriedades de superfícies, morfologia e a obtenção dos parâmetros para o modelo de polarizabilidade iônica (shell-model).

Neste trabalho, o programa GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale,1996), (Gale,1997), (Gale, et. al., 2003) desenvolvido por Julian Gale foi utilizado na obtenção dos parâmetros dos potenciais nos cálculos das propriedades do *bulk* e nas propriedades dos defeitos e o programa METADISE (*Minimum Energy Techniques Applied to Dislocation, Interface, and Surface Energies*) (Watson et al., 1996) desenvolvido por Steven C. Parker foi utilizado para estudar as propriedades de superfícies. Ambos os programas baseados em simulação atômica.

Para o cálculo da energia do defeito e da superfície é necessária a descrição de alguns parâmetros que são exigidos pelos programas. Essa descrição consiste em informar os elementos que compõem a célula unitária do cristal bem como as suas posições e o grupo de simetria e as posições da unidade assimétrica que representa todas as posições dos íons na rede cristalina do material. Devemos também informar os parâmetros do modelo de polarização iônica, carga da casca, carga do caroço e constante elástica do modelo casca-caroço (shell-model). Também devemos inserir os parâmetros dos potenciais (Buckingham, Born-Mayer, Morse, etc.). Esses parâmetros são obtidos via ajuste empírico no próprio programa.

Quanto aos dados de saída dos programas podemos citar as posições dos íons após a relaxação, as constantes elásticas, as constantes dielétricas, a frequência de fônons, a curva de dispersão de fônons, energia de Helmholtz ou energia interna ou entalpia por célula unitária do material e a energia de formação dos defeitos (vacâncias e intersticiais) e energia de superfícies.

Neste trabalho também foram utilizados à plataforma Mathcad e o programa Spectra. A plataforma Mathcad permite a manipulação algébrica contendo expressões já definidas para o cálculo dos parâmetros do campo cristalino (B_q^k) baseado no modelo do SOM (*Simple overlap model*) e o programa Spectra permite o cálculo dos níveis de energia e elementos de matrizes das autofunções dos elétrons das camadas *f* e *d*. Esse programa utiliza a teoria de Judd e Ofelt, além dos parâmetros do íon livre.

3.4. Preparação das amostras

A Primeira etapa da parte experimental deste trabalho, foi obter os pós de $BaAl_2O_4$, puro e dopado com terras raras, utilizando o método sol-gel protéico, descoberto por Macêdo et al. (Macêdo, et al., 1998). Todas as amostras foram produzidas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Neste trabalho foram utilizados como reagente de partida o nitrato de Bário $Ba(NO_3)_2$ da Merck, 99%, e o nitrato de Alumínio enehidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ da Synth, 99%. Para a produção das amostras de $BaAl_2O_4$ dopado, foram utilizados os sais de terras raras, nitrato de Európio, $Eu(NO_3)_3$, 99,99%, nitrato de Disprósio pentahidratado, $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99,9% e nitrato de Cério, $Ce(NO_3)_3$, 99,9%. Além da água de coco, como solvente.

Todas as soluções, de nitrato de Bário-Alumínio puro e dopado, foram produzidas com a concentração molar de 0,5 mol/L. Os terras raras utilizados como dopantes foram o Európio, Disprósio e Cério. Quando dopado, a concentração utilizada foi de 3% em relação ao Bário e para cada dopante foram realizadas diferentes soluções como a seguinte relação:



em que: $x = 0,03$ e $RE=Eu,Dy$ e Ce .

Para obter uma solução de nitrato de Bário-Alumínio com a concentração de 0,5 mol/L foram utilizados, para a amostras puras, 1,3067 g de $Ba(NO_3)_2$ e 3,7513 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Para as amostras dopadas com Európio, foi produzida utilizando 1,2675 g de $Ba(NO_3)_2$, 3,3713 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e 0,0506 g de $Eu(NO_3)_3$. Para as amostras dopadas com Disprósio, utilizou-se 1,2675 g de $Ba(NO_3)_2$, 3,7513 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e 0,0657 g de $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2$. E para as amostras dopadas com Cério foram utilizados 1,2675 g de $Ba(NO_3)_2$, 3,7513 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0,0822 g de $Ce(NO_3)_3$. Em todas as amostras foram utilizado 50 ml de água de coco. A água de coco a ser utilizada na solução, era extraída e em seguida filtrada para a retirada de resíduos indesejados da casca e polpa do coco que vem junto à água.

Depois de pesado os reagentes e filtrada à água de coco, numa primeira etapa, os sais e o solvente eram misturados em um béquer (sol) e agitados manualmente até serem completamente dissolvidos formando um gel. Numa segunda etapa, o gel passa por um processo de secagem numa estufa à 100°C por 24 horas. Depois desta etapa, obtemos um gel seco, chamado xerogel. Com o intuito de obter a melhor temperatura de calcinação, era então submetida à análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), como detalhadas na secção seguinte. Numa última etapa, os xerogéis foram calcinados em forno elétrico com diferentes tempos e temperaturas. Todo o processo é apresentado na *Figura 3.1*. A taxa de aquecimento utilizada, da temperatura ambiente até a temperatura desejada, foi de 10°C/min seguindo de um patamar. Após o tempo de patamar a amostra era resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Depois de calcinadas, as amostras eram submetidas a análises de difratometria de raios X para a verificação e identificação das fases cristalinas obtidas.

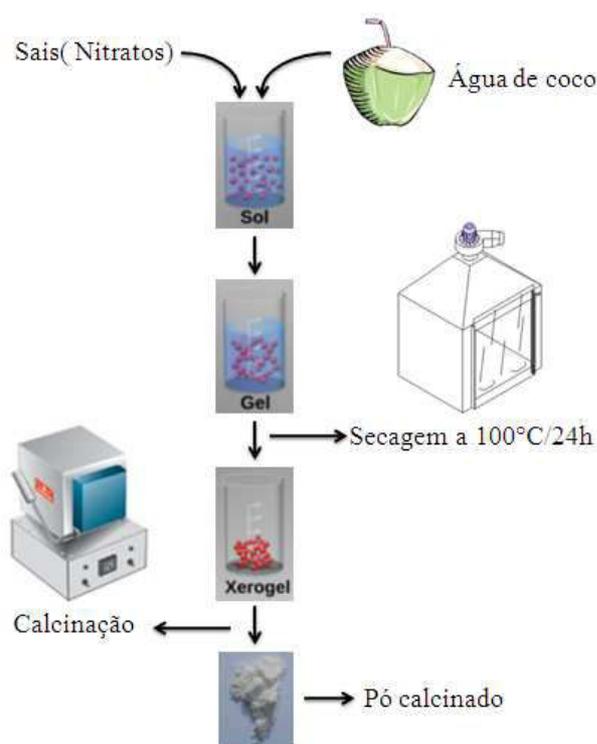


Figura 3.1 – Etapas da produção da amostra pelo método sol-gel Proteico.

3.5. *Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura (Ionashiro e Giolito, 1980) (Brown, 1988) e sob uma atmosfera específica (Haines, 1995) (Matos e Machado, 2004). As propriedades físicas dos materiais incluem massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras.

Atualmente a análise térmica ultrapassa a aplicação em análise de minerais atingindo também outras áreas como: substâncias inorgânicas, metais, cerâmicas, materiais eletrônicos, polímeros, substâncias orgânicas, farmacêuticas, alimentos e organismos biológicos.

A termogravimetria (TG) é a técnica utilizada para obter informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura (aquecimento ou resfriamentos) sob determinadas condições atmosféricas. Os principais itens medidos nesta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e absorção e dessorção de gás (Wendhausen, 2002).

Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. As curvas obtidas fornecem informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado. Dada a natureza dinâmica da variação de temperatura da amostra para originar curvas TG, fatores instrumentais e relacionados às características da amostra podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais (Wendlandt, 1986) (Matos e Machado, 2004).

A fim de que a curva TG possa ser interpretada de forma mais eficiente é comum se utilizar simultaneamente a derivada em função do tempo desta curva, que é chamada de DTG. Nesta, os “degraus” correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente, mais acessíveis e com melhor resolução.

A DTA é a mais utilizada das técnicas de análise térmicas. Ela consiste no registro da diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e o material de referência (termicamente estável) medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos ao mesmo ciclo térmico. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas. As curvas DTA representam os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. Quando um evento endotérmico (ΔH positivo) ocorre na amostra, a temperatura da amostra ficará um pouco inferior a da referência, já que a referência continua a seguir o ciclo térmico programado (Wendlandt, 1986) (Matos e Machado, 2004).

As análises térmicas (DTA e TGA) foram feitas para as soluções secas (xerogel) de Nitrato de Bário-Alumínio. O objetivo destas análises foi determinar a temperatura ótima para a calcinação dos pós. Nos experimentos de análise térmica foi utilizado o equipamento SDT 2960 da TA Instruments. A análise foi feita em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min., a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.6. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das técnicas de análise estrutural e microestrutural mais empregada para identificar os diferentes materiais. O conhecimento da estrutura cristalina e a microestrutura de um material, tais como composição presente, fases, quantidades, etc, são de extrema importância para poder entender suas propriedades. Essa técnica tem aplicações em diversas áreas de conhecimentos, como na física, na engenharia e ciências de matérias, engenharia química e de minas, além de geociências, dentre outros.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10nm a 0,004nm (Cullity, 1978). Eles são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). O tubo de raios X pode ser de

vários materiais como o Cu, Cr, Fe e Mo e de diferentes formas (Bleicher, L., Sasaki, 2000), podendo ser utilizadas dependendo da forma e intensidade do feixe desejado. O espectro de radiação gerado a partir do tubo de raios X não é monocromático, apresentado tanto a radiação característica do material empregado com ânodo ($K\alpha$, $K\beta$, etc.), como a radiação de freamento do elétron, como se pode ver na *Figura 3.2*.

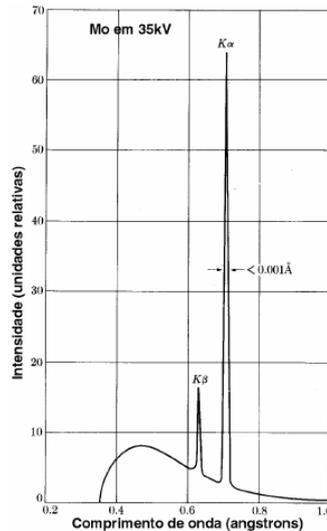


Figura 3.2 – Espectro de raios-X contínuo e característicos para o Mo.

M. von Laue foi quem primeiro realizou (em 1912) experiências com difração de raios X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Logo depois, ainda em 1912, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam uma equação extremamente simples para prever os ângulos em que seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração que passou a ser conhecida como lei de Bragg (Bleicher, L., Sasaki, 2000).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina (*Figura 3.3*), as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminhos percorridas pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, dada pela equação abaixo (Ashcroft, et al., 1976):

$$n\lambda = d \text{ sen } \theta \quad (3.2)$$

em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é o número de planos cristalinos, d é a distância interplanar da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X.

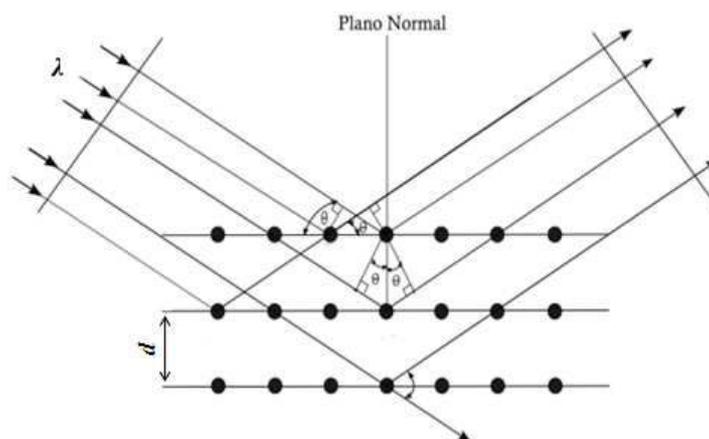


Figura 3.3 – Esquema de difração de raios-X, segundo a lei de Bragg.

As medidas de difração por raios X foram realizadas em difratômetro da Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua usando radiação Cu K α , operando no regime 40 kV/40 mA, num intervalo de 10° a 90°. A análise qualitativa da fase estudada utilizou o banco de dados Cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, do Portal da Pesquisa – CAPES).

3.7. Microscopia

Durante a fase de produção de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura, distribuição de fases e defeitos cristalinos, tamanho e morfologia da partícula. Essa análise microestrutural é muito importante, pois permite entender as correlações das microestruturas com os defeitos e as propriedades desejadas.

As microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura têm-se apresentado como as técnicas mais adequadas para tais análises, pois permitem alcançar aumentos de, dependendo do material, até 900 000 vezes. Ou seja, chegando à escala nanométrica.

No caso da microscopia eletrônica as amostras a serem analisadas são irradiadas por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações

características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons emitido em direção a amostra ultrafina. O feixe de elétron transmitido através da amostra forma a imagem, que é ampliada e focada em uma tela fluorescente ou detectada por um sensor como uma câmera CCD (Clarke e Eberhardt, 2002). Já na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (Maliska).

As imagens de MEV foram adquiridas no equipamento Jeol JSM-6701F na Universidade Federal do ABC, em Santo André/SP e as imagens de TEM no microscópio fabricado pela FEI modelo Tecnai 20 disponível no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em Recife/PE. A preparação das amostras para aquisição das imagens consiste na dispersão do pó por ultra-som em álcool isopropílico, seguido do gotejamento no porta-amostra.

3.8. Fotoluminescência

O físico alemão Eilhardt Wiedemann foi quem primeiro utilizou o termo “luminescência” para definir todos os fenômenos de emissão de luz que não sofresse aumentos de temperatura. A luminescência é a emissão de luz por um corpo quando excitado por uma fonte de energia externa. Assim, vários tipos de luminescência podem ser verificados e caracterizados dependendo do tipo de excitação externas, entre os mais estudados são: Radioluminescência, devido ao bombardeio de radiação ionizante, Termoluminescência devido ao aumento da temperatura, Fotoluminescência, devido ao estímulo por uma fonte de luz (Mckeever,1985).

No processo de fotoluminescência, as energias da radiação usadas geralmente estão na faixa de radiação eletromagnética que vai do ultravioleta próximo (*Near UV*), passando pelo visível, e vai até o infravermelho próximo (*Near IR*). Tal radiação incide sobre um material excitando elétrons, que absorvem essa energia e migram da banda de valência para uma energia maior na banda de condução (excitação). Os elétrons relaxam para o fundo da banda de condução através de processos não radiativos, tais como vibrações da rede (relaxação). A migração de elétrons da banda de valência para a banda de condução provoca o surgimento de um buraco na banda de valência, que chegam ao topo da banda de valência por processos de relaxação. O par elétron-buraco criado depois da excitação se recombina emitindo fótons (ver *Figura 3.4*) (Machado, 2010).

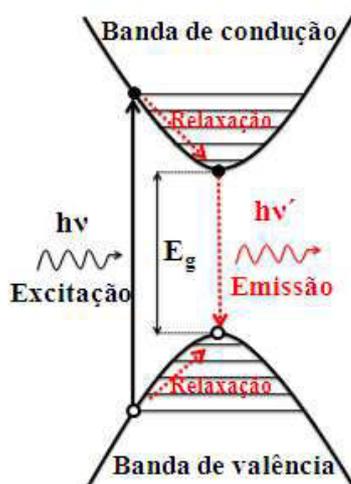


Figura 3.4 – Esquema de fotoluminescência.

A fotoluminescência ainda pode ser classificada quanto a sua duração de emissão. Se o tempo de emissão é menor que 10^{-8} s nós chamamos de fluorescência. Mas se o tempo de emissão é maior que 10^{-8} s nós chamamos de fosforescência (McKeever, 1985).

Neste trabalho, as medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro ISS PC1, com lâmpada de Xenônio de 300 W, e um espectrômetro HR 2000 da Ocean Optics de fenda de 25 μm que converte a luz emitida pela amostra em um sinal elétrico que é processado por um computador. O espectro de fluorescência foi obtido, primeiramente escolhendo o comprimento de onda de excitação para o qual a amostra absorve com maior intensidade no seu espectro de absorção. Esse comprimento

de onda é mantido fixo ao registrar os comprimentos de onda e as intensidades das emissões. Os espectros de emissão das amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram medidos no intervalo de 200 a 1100 nm (passos de 5 nm) quando o pó é excitado em 245 nm.

3.9. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

3.9.1. Introdução

Diversas técnicas são utilizadas na caracterização de sólidos inorgânicos com o objetivo de obter informações estruturais. Dentre elas podemos citar a espectroscopia de absorção de raios X (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) que permite obter informações do volume (*bulk*) da amostra e sondar a ordem a curto alcance ao redor do átomo de interesse (Teo, et al., 1981).

As primeiras experiências de XAS foram realizadas, independentemente, por Fricke e Hertz em 1920 (Teo, et al., 1981), embora com resultados não satisfatórios. Em 1930, Kronig desenvolveu corretamente as idéias fundamentais, mas a interpretação permaneceu confusa. Só em meados de 1970, Sayers, Stern e Lytle formularam a teoria que permanece aceita até hoje (Sayers, et al., 1971).

As técnicas de XAS tornaram-se mais populares nas últimas décadas devido aos recentes avanços tecnológicos, tais como o desenvolvimento de instrumentação e de “softwares” necessários para a obtenção e processamento dos dados e também, à ampliação do conhecimento dos princípios físicos envolvidos e da matemática envolvida, que levaram a uma análise e interpretação mais precisa dos dados experimentais (Teo, et al., 1979)(Teo, et al., 1977)(McKale, et al., 1988). No caso da técnica de XAS, a utilização da luz síncrotron (Kock, 1988) (Margaritondo, 1988) possibilitou um grande salto no uso dessas técnicas, uma vez que a fonte de luz síncrotron gera elétrons de alta energia ($E > 1 \text{ GeV}$) que, por sua vez, podem fornecer alto fluxo de fótons na região de raios X, essencial para se obter espectros com uma boa relação sinal/ruído. A fonte de luz é o conjunto de equipamentos que, operados de maneira simultânea, gera a luz síncrotron. Até meados dos anos 80, a utilização de XAS era limitada pela baixa energia das fontes convencionais de radiação contínua e fluxo de fótons sobre a amostra, em geral seis vezes menor.

3.9.2. Absorção de raios X

A absorção de raios X é relativamente simples, desde que disponível de uma fonte de raios X intensa e ajustável. Na prática, isso geralmente significa o uso de radiação síncrotron. Para a produção de radiação síncrotron, partículas (elétrons ou pósitrons) são inicialmente acelerados em um acelerador linear ou cíclico e posteriormente injetados em um anel de armazenamento. O anel de armazenamento é mantido sob alto vácuo, no qual as partículas com velocidades relativísticas são defletidas de uma trajetória retilínea por campos magnéticos produzidas em irmãos de dipolos, quando ocorre a produção de radiação síncrotron (Pichon, et al., 2005) (Wiedemann, 2003) (Blewett, 1998).

A radiação síncrotron é emitida dentro do dipolo, na direção tangencial à curvatura da trajetória dos elétrons, como um cone de luz estreito. A perda de energia das partículas no anel de armazenamento é inevitável, e ocorrem devido às interações partículas-partículas, partículas-gás residual ou pela própria emissão de radiação síncrotron. É necessário o uso de cavidades de radiofrequência no anel de armazenamento que matém a energia das partículas através da aplicação de um campo eletromagnético oscilatório. Desta forma, a corrente de elétrons decresce exponencialmente desde o momento da injeção, podendo ser utilizada por várias horas. Dispositivos de inserção como Wigglers e onduladores, possibilitam outra forma de produzir radiação síncrotron. Estes dispositivos são constituídos por vários dipolos magnéticos em paralelo, com polaridades opostas entre si, e distribuídos ao longo das seções retas do anel de armazenamento.

A primeira fonte de Luz Síncrotron brasileira começou a ser projetada em 1983 e entrou em operação 14 anos depois, em 1997. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é uma instituição aberta, multidisciplinar e multiusuários, vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e operado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLus) localizado na cidade de Campinas/SP. O LNLS opera atualmente com uma corrente máxima de 300 mA e com uma energia de 1,37 GeV. Com um brilho de dipolo de 50 KeV e 14 linhas de dipolos (Rodrigues, et al., 1998). Uma representação do anel do LNLS é mostrada na *Figura 3.5*.

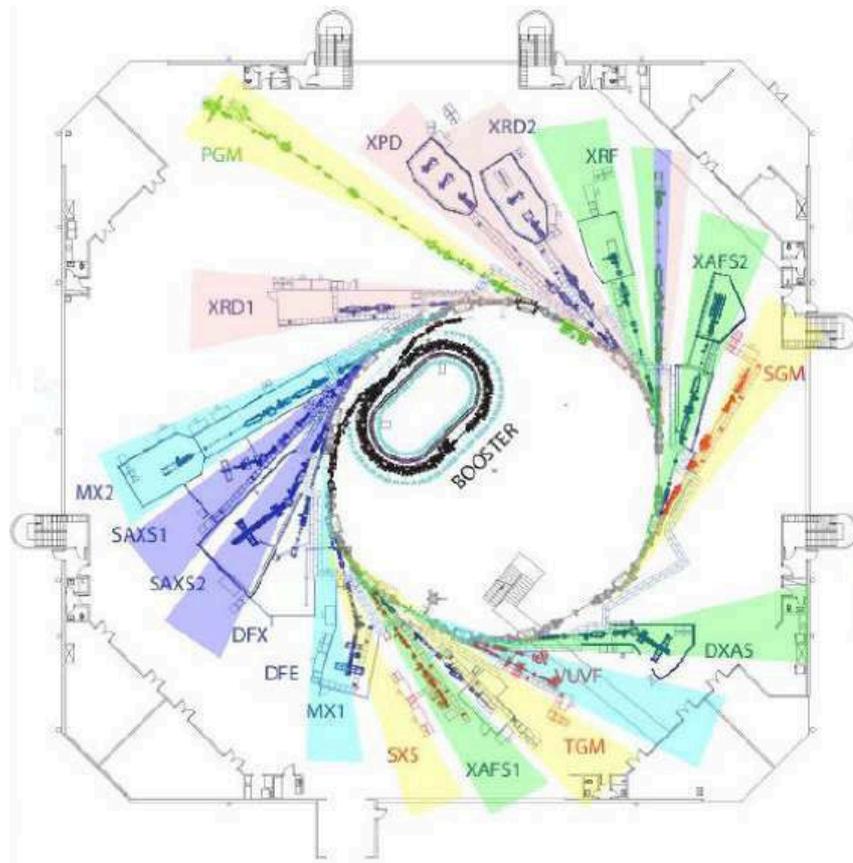


Figura 3.5 – Representação do anel de armazenamento de elétron do LCLS.

Os raios X são luz com energias que variam de 500 eV até 500 keV, ou comprimentos de onda de 25 a 0,25 Å. Nesta região de energia, a luz é absorvida por toda a matéria através do efeito fotoelétrico. Neste processo, um fóton de raios X é absorvido por um elétron de um nível de caroço (tais como o nível de 1s ou 2p) de um átomo (Newville,2004).

Quando os raios X têm energia suficiente para promover um elétron de um nível de caroço para o continuum, como mostrado na Figura 3.6, há o aparecimento de uma borda de absorção. As implicações deste processo, quando aplicado às moléculas, líquidos e sólidos dará origem a XAFS.

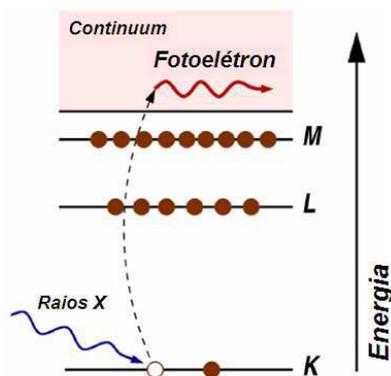


Figura 3.6 – Efeito fotoelétrico, em que um raio X é absorvido e um elétron do caroço é promovido para a região do continuum.

A eficiência da absorção de raios X é medida pelo coeficiente de absorção linear μ de acordo com a lei de Beer e que dá a probabilidade dos raios X serem absorvidos e que depende do tipo do átomo e da densidade ρ do material (Newville,2004).

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.3)$$

em que I_0 é a intensidade dos raios X incidente passando pela amostra de espessura t e I é a intensidade de raios X transmitida da amostra, mostrada na Figura 3.7. Para raios X, como para toda luz, a intensidade é proporcional ao número de fótons.

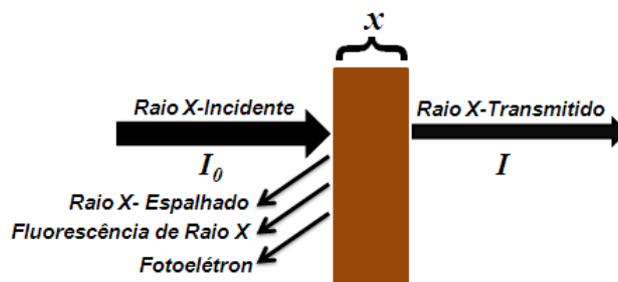


Figura 3.7 – Absorção de um feixe de raios X de intensidade I_0 passando através de uma amostra de espessura x , e transmitida com intensidade I .

Quando os raios X incidentes têm uma energia igual à da energia de ligação de um elétron de caroço, há um forte aumento na absorção: uma borda de absorção correspondente à promoção desse elétron de caroço para o continuum. Para XAFS, estamos preocupados com a intensidade de μ em função da energia, perto e em energias pouco acima desses limites de absorção. A medida XAFS é simplesmente uma medida

da dependência energética de μ acima da energia de ligação de um nível de caroço conhecido de uma espécie atômica conhecida. Desde que cada átomo tenha elétrons de caroço com energias de ligação bem definidos, podemos escolher o elemento por meio do ajuste da energia de raios X de uma borda de absorção adequada. Essas energias das bordas de absorção são bem conhecidas e tabuladas. As energias das bordas variam de acordo com número atômico aproximadamente como Z^2 , mas ambos os níveis de K e L podem ser usados no regime de raios X duros que permite que a maioria dos elementos sejam testados pelo XAFS com energias de raios X entre 5 e 35 keV.

Após absorção, o átomo estará em um estado excitado, com um dos níveis de caroço vazio e um fotoelétron. O estado excitado irá decair, normalmente, dentro de um femtosegundo em alguns dos eventos de absorção.

O processo de decaimento ocorre principalmente por dois mecanismos. A primeira delas é a fluorescência de raios X (*Figura 3.8*), em que um nível de maior energia preenche um buraco mais profundo do caroço, produzindo raios X com uma energia bem definida. As energias da fluorescência emitida dessa forma são características do átomo, e podem ser usadas para identificar os átomos em um sistema, e quantificar as respectivas concentrações.

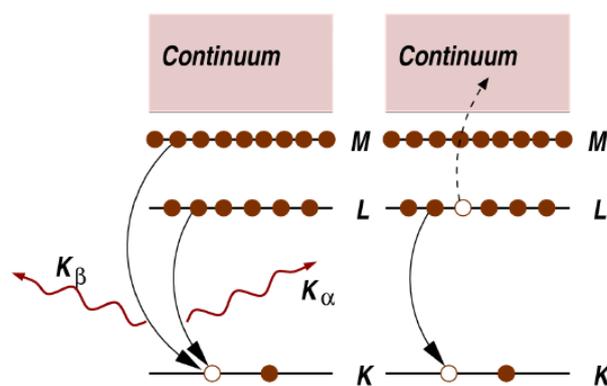


Figura 3.8 – Processos de decaimento: Fluorescência de raios X (à esquerda) e o efeito Auger (à direita).

O segundo processo de decaimento é o efeito Auger, na qual um elétron cai de um nível superior e um segundo elétron é emitido para o contínuo (e, possivelmente, até mesmo fora da amostra). No regime de raios X “duros” ($E > 2$ keV), a fluorescência

de raios X é mais provável de ocorrer do que o efeito Auger, mas para regimes de menores energias dos raios X, os processos Auger dominam. Qualquer um destes processos pode ser usado para medir o coeficiente de absorção μ , embora a utilização da fluorescência seja um pouco mais comum.

O espectro de absorção de raios X é normalmente dividido em duas regiões: A região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e a região de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), como mostrado na *Figura 3.9*. Embora as duas tenham a mesma origem física, esta distinção é conveniente em sua interpretação. A região de XANES é altamente sensível ao estado de oxidação e a coordenação química (por exemplo, a coordenação octaédrica) do átomo, enquanto que a região de EXAFS é usada para determinar as distâncias, o número coordenação e das espécies dos átomos vizinhos do absorvedor.

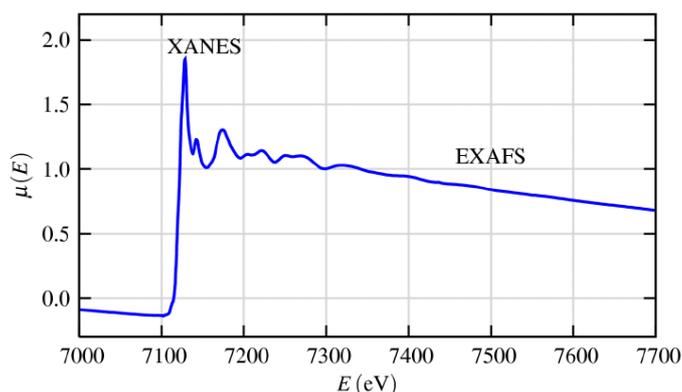


Figura 3.9 – Medida típica de XAFS em que é identificada a região de EXAFS e XANES.

3.9.3. XANES (*X-ray absorption Near Edge Structure*)

A Região de XANES é compreendida até a faixa de ~ 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas de absorção. A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação do elétron com o átomo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado de apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi, com energia cinética baixa e caminho livre médio grande, favorecendo processos de espalhamentos múltiplos (MS) inelásticos do fotoelétron (Bianconi, 1988). Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos,

distorção da função de onda do estado excitado pelo campo de Coulomb são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES.

Devido a esses efeitos, e principalmente, ao espalhamento inelástico do elétron excitado e ao tempo de vida finito do buraco do caroço, somente um grupo (cluster) de tamanho finito é relevante para determinar o estado final da onda do fotoelétron. As mudanças ao redor da distribuição de carga de um dado átomo em ambientes químicos diferentes podem alterar as energias dos níveis do caroço, produzindo mudanças na borda de absorção que se destacam nesta região do espectro (Teo e Joy, 1981) (Koningsberger, 1988). Assim, o espectro fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo absorvedor, seu estado de oxidação, a densidade de estados desocupados do átomo absorvedor, etc.

Uma aplicação importante e comum de XANES é usar o deslocamento da posição da borda para determinar o estado de valência. A *Figura 3.10* mostra a dependência de valência dos Fe, Fe^{2+} e Fe^{3+} (e uma mistura destes dois). Com um bom espectro, a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pode ser determinada com uma precisão confiável. Relações similares podem ser feitas para muitos outros íons. As alturas e as posições dos picos pré-bordas também podem ser utilizadas para determinar empiricamente e estados de oxidação química de coordenação (Newville,2004).

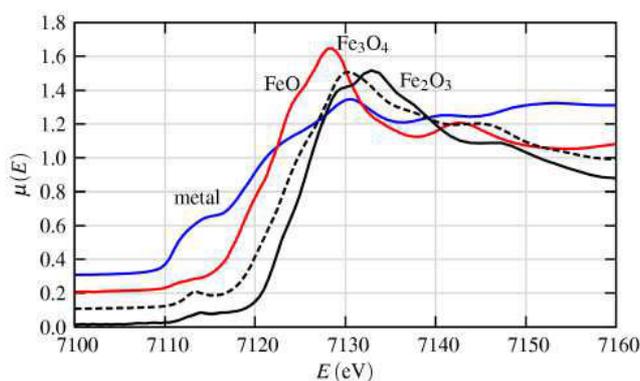


Figura 3.10 – Espectro de XANES de vários estados óxidos de Fe(Newville,2004).

3.9.4. EXAFS (Extended X-ray absorption Fine Structure)

A absorção de raios X de estrutura fina refere-se em detalhes como os raios X são absorvidos por um átomo em uma energia próxima e acima da energia de ligação dos níveis de caroço de um átomo. A Região de EXAFS compreende a absorção de energia que ocorre na faixa após 50 eV acima da borda de absorção, apresentando oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS, considera-se o envolvimento de um absorvedor e outro retroespalhador. No limite de EXAFS, de alta energia, a interação entre os elétrons e os átomos vizinhos torna-se menos intensa. Em altas energias, o espalhamento dos elétrons excitados é bastante fraco, e que tem uma contribuição significativa para a função de onda do estado final nas proximidades do átomo absorvedor. Essa contribuição é devido à trajetória na qual o elétron é espalhado, somente uma única vez, antes de retornar ao átomo absorvedor. Já que espectro de EXAFS é dominado pelo espalhamento simples, a informação que o mesmo contém é puramente geométrica e mais facilmente extraída que as contidas nos espectros XANES.

A curva de EXAFS de um átomo isolado ou de um átomo que não tem nenhum vizinho suficientemente próximo (por exemplo, material num estado gasoso rarefeito), na região após a borda de absorção, verifica-se uma queda suave na absorção até a próxima borda de absorção, como vemos na linha vermelha na *Figura 3.11*. Quando o átomo está em um estado condensado (líquido ou sólido), após a borda de absorção, são observadas oscilações no coeficiente de absorção $\mu(E)$ (linha azul na *Figura 3.11*). Essas oscilações são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retroespalhamento dessa onda pelos átomos vizinhos ao absorvedor.

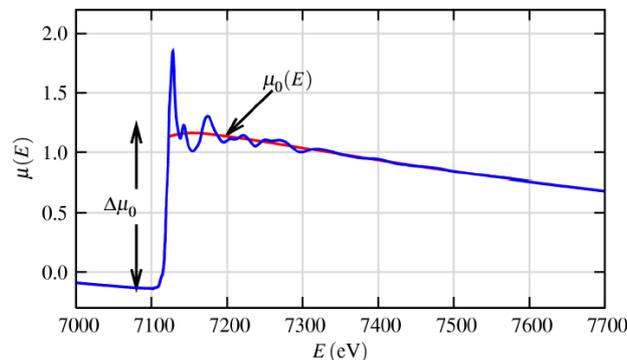


Figura 3.11 – Coeficiente de absorção $\mu_0(E)$ de um átomo isolado (Newville, 2004).

Para um átomo isolado o fotoelétron pode ser representada pelas ondas espalhadas (linhas sólidas na *Figura 3.12*). Os átomos vizinhos irão retroespalhar as ondas (linhas pontilhadas na *Figura 3.12*). Essas oscilações de EXAFS são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retroespalhamento dessa onda pelos átomos vizinhos ao absorvedor (*Figura 3.12*). Interferências construtivas levam aos picos, e interferências destrutivas, aos vales das oscilações EXAFS (Montes,2009).

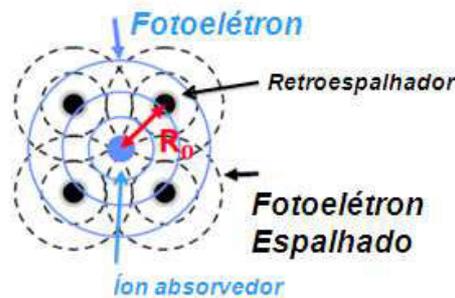


Figura 3.12 – Esquema da porção radial da onda, associada ao fotoelétron, emitida pelo átomo central e retroespalhada pelos átomos vizinhos (Koningsberger, et al., 1988).

A descrição física básica destes dois regimes é o mesmo, mas algumas importantes aproximações e limites nos permitem interpretar o espectro alargado de uma forma mais quantitativa do que é atualmente possível para os espectros de XANES. A função de EXAFS é definida como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (3.4)$$

em que $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção médio, $\mu_0(E)$ é o coeficiente de absorção de um átomo isolado, e μ_0 é a medida do “jump” de absorção $\mu(E)$ da energia de ativação E_0 .

EXAFS é melhor compreendido em termos do comportamento das ondas dos fotoelétrons gerado no processo de absorção. Devido a isso, é comum converter a energia dos raios X para o número de onda do fotoelétron k , que é definido como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.5)$$

em que E_0 é a energia de absorção da borda e m é a massa do elétron. Assim, a função principal de EXAFS $\chi(k)$ é dada em função do número de onda k . As diferentes frequências resultantes das oscilações $\chi(k)$, que correspondem aos diferentes primeiros vizinhos de coordenação, podem ser descritos e modelados de acordo com a seguinte equação (Koningsberger, et al., 1988):

$$\chi(k) = \sum_i S_0^2 \left(\frac{N_i}{kR_i^2} \right) e^{-2k^2\sigma_i^2} \cdot e^{(-2R_i/\lambda)} \cdot f_i(k) \text{sen}[2kR_i + \delta_i(k)] \quad (3.6)$$

Em que

$\chi(k)$: coeficiente de absorção normalizado;

i : índice referente a cada esfera de coordenação do átomo estudado;

R_i : distância entre o átomo i e o átomo absorvedor;

$\delta(k)$: defasagem devida ao átomo absorvedor;

φ_i : defasagem devida ao átomo vizinho.

N_i : número de átomos do tipo i ;

S_0^2 : fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;

$\lambda(k)$: livre caminho médio do fotoelétron;

$f_i(k)$: amplitude (ou performance) de retroespalhamento do fotoelétron pelo átomo vizinho i ;

σ_i^2 : fator de Debye Waller.

Nessa expressão distinguem-se dois grupos de parâmetros: os estruturais N_i , R_i e σ_i^2 e os atômicos λ , $f_i(k)$, $\delta(k)$ e φ_i .

A função $\chi(k)$ é a soma das ondas individuais devido a diferentes tipos de átomo vizinhos ou a diferentes distâncias do mesmo tipo de vizinhos. Essa expressão foi desenvolvida pela primeira vez por Kroning (Koningsberger, et al., 1988), mas a interpretação permaneceu confusa até meados de 1970, quando Sayers e colaboradores

(Sayers, et al., 1971) desenvolveram a parametrização quantitativa de EXAFS e que vem sendo bastante usada atualmente.

A coleta de dados na espectroscopia de absorção de raios X é realizada por dois modos principais: transmissão e fluorescência. Um dos fatores de escolha é a concentração do elemento a ser sondado na amostra. O modo de transmissão é mais utilizado para amostras concentradas enquanto a fluorescência, para amostras diluídas ou extremamente finas.

O experimento mais simples de XAFS é feito no modo de transmissão. Em que um feixe policromático de raios X é produzido por uma fonte de radiação síncrotron ou por radiação de uma fonte convencional de laboratório, em uma região de energia desejada, selecionada por difração de um cristal monocromador de silício. Apenas os fótons de raios X de comprimento de onda λ desejado ($\lambda=hc/E$, em que h é constante de Planck é a c a velocidade da luz) para satisfazer a condição de Bragg $n\lambda= 2d\sin\theta$ a um selecionado ângulo, será refletido no primeiro cristal. O segundo cristal paralelo é usado como um espelho para restaurar o feixe de seu sentido original. Os raios X monocromáticos passam através da amostra, em que deverá ser absorvido cerca de 50% a 90% dos raios X incidente (Figura 3.13). Os raios X incidentes e transmitidos são monitorados, normalmente com câmaras de ionização de gás.

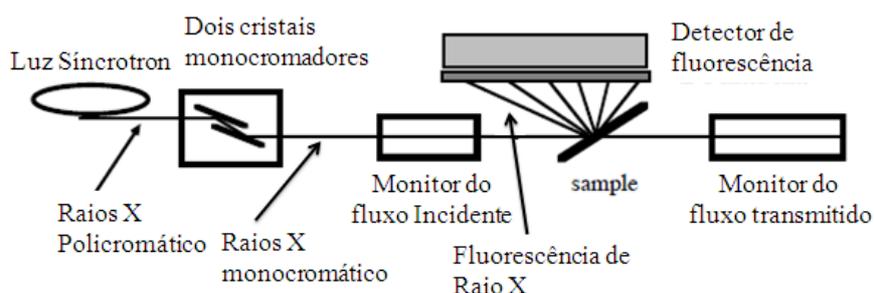


Figura 3.13 – Esquema de detecção de absorção de raios X.

A radiação, na linha XAFS-2 do LNL, provém de um dos doze dipolos do anel de armazenamento. Antes da parede de proteção radiológica existe o sistema de “front-end”, que protege o anel de armazenamento contra possíveis falhas na linha de luz. Após a parede de proteção radiológica existe um conjunto de máscaras e fendas que delimitam o perfil do feixe, que em seguida passa por um espelho, cuja função é

focalizar verticalmente e reduzir a intensidade da região de mais alta energia do espectro contínuo proveniente do dipolo. Antes de alcançar o monocromador, o feixe é novamente definido por um conjunto de fendas. O feixe atravessa a seguir um conjunto de fendas de guarda, que têm como objetivo impedir a passagem do feixe espalhado. Todo esse sistema opera sob alto vácuo ($\sim 10^{-8}$ Pa), sendo isolado do ultra alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ Pa) do anel por uma janela de berílio e da pressão atmosférica na bancada experimental por uma janela de Kapton, após a qual o feixe está pronto para ser utilizado (Ribeiro, et al., 2003). Toda a Linha de luz XAFS-2 do LNLS é apresentada na *Figura 3.14*.

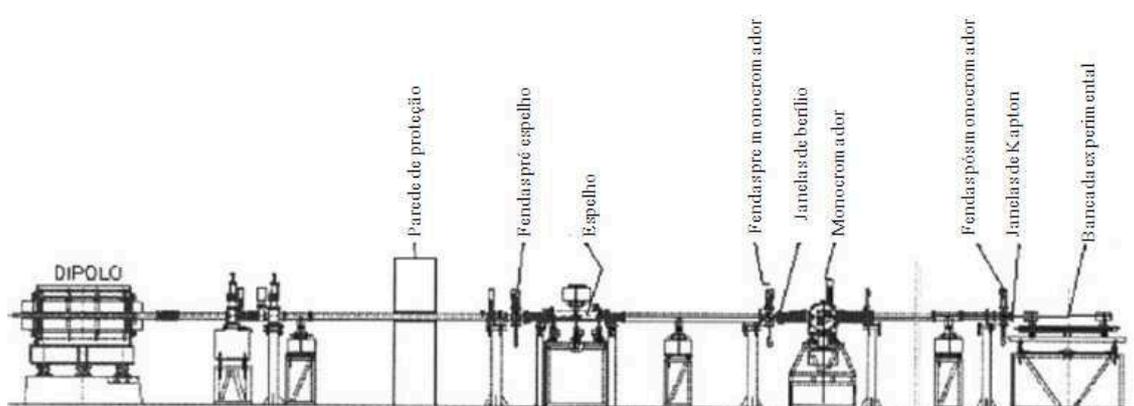


Figura 3.14 – Linha de absorção de raios-X (XAFS-2) do LNLS (Tolentino, et al., 1998).

Muitas condições experimentais de amostras estão disponíveis nas linhas XAFS, tais como condições extremas de temperatura e pressão. A região de energia, o tamanho e a intensidade do feixe são características das fontes de síncrotron e da estação experimental. Este fato, muitas vezes, coloca limites na realização das medidas de XAFS. Mesmo assim, os limites inerentes na XAFS são poucos.

Nas análises dos dados de EXAFS foi utilizado o pacote de programas chamado IFEFFIT (Newville, 2004). Nas análises são realizadas as seguintes sequências: (i) é eliminado o sinal da linha de base $\mu_0(k)$ acima da borda, obtendo-se assim, as oscilações de EXAFS em termos de $\chi(k)$ (passagem da *Figura 3.15(a)* para *3.15(b)*); (ii) o $\chi(k)$ correspondente a parte EXAFS isolado (passagem da *Figura 3.15(b)* para *Figura 3.15(c)*); (iii) é transformado para o espaço real através de uma transformada de Fourier, que dá lugar a uma função que lembra uma função de distribuição radial (passagem da *Figura 3.15(c)* para *Figura 3.15(d)*).

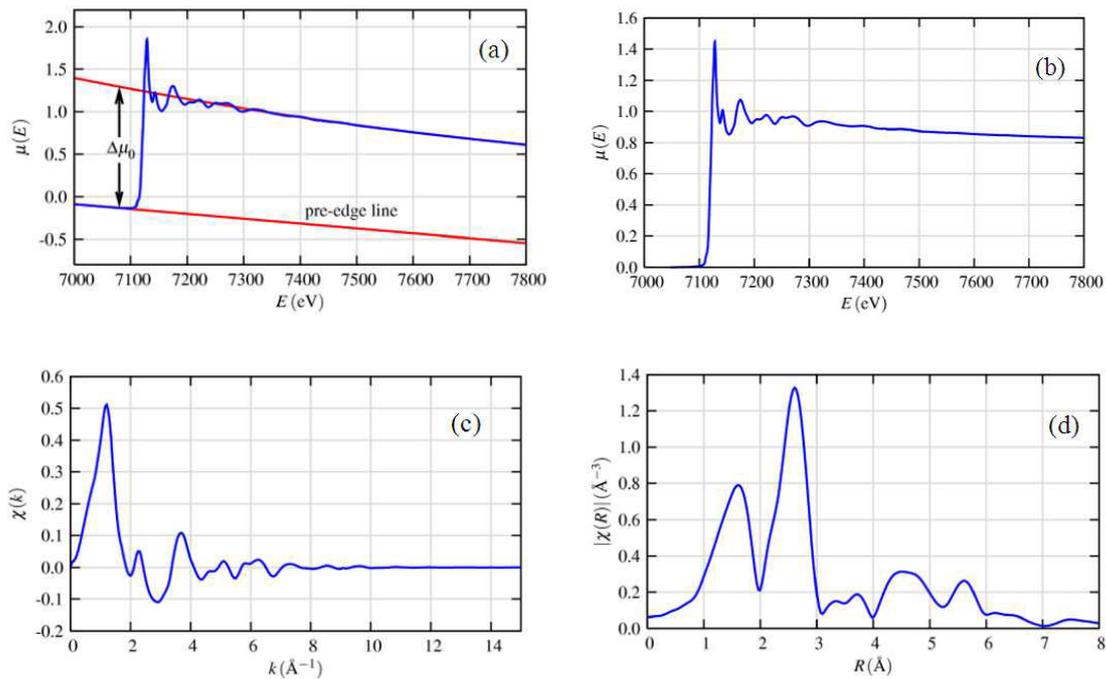


Figura 3.15 – Etapas de análise de dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios X.

Neste trabalho, as medidas utilizando luz síncrotron foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas/SP, utilizando a linha de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (D08-XAFS2) no modo de transmissão, através dos projetos de pesquisa XAFS2-9258/10 e XAFS1-9936. Na preparação das amostras, as mesmas eram pulverizadas passando por uma peneira de abertura de malha de 20 μm , e depois decantada em uma membrana, com uma massa de 30 mg e espessura de $\sim 13 \mu\text{m}$. Esta massa foi escolhida de modo a produzir um contraste de absorção suficiente na região da borda de absorção de interesse a ser detectada.

3.9.5. DXAS (Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy)

A Linda DXAS tem a capacidade de coletar espectros de absorção completos através de um esquema paralelo de detecção com uma ampla gama de energias do fóton sem qualquer movimento mecânico (Phizackerley, et al., 1983) (Dartyge, et al., 1986).

Devido à ausência de partes móveis durante a aquisição, a linha DXAS é intrinsecamente estável em ambas as escala de energia e posição espacial. Isso permite a

coleta de dados imediata para uma região de energia de fótons, sem a necessidade de varredura. O que permite tanto o estudo em condições de alta pressão (Itie, et al, 1989) (Pascarelli, et al, 2004.), como também, o estudo controlando os efeitos térmico e dinâmicos (Meneses, et al., 2006). Possibilitando também a observação de transformação de fase durante o tratamento térmico (Meneses, et al., 2007).

A primeira linha DXAS colocada em operação no mundo foi a mais de 20 anos. Este método foi aplicado com sucesso nos anos seguintes. Sendo aplicado nos campos da ciência biofísica, química e materiais para acompanhar as rápidas mudanças na estrutura do local e eletrônica de átomos e de absorção em sistemas desordenados (Pascarelli, et al., 2006).

A Linha DXAS do LNLs usa um cristal de Si curvo para fornecer um range contínuo de energia (Figura 3.16). O cristal é curvo de tal forma que o ângulo de incidência do feixe de luz síncrotron mude continuamente ao longo da cristal, selecionando uma banda de centenas de eV e centrando-a na horizontal na posição da amostra. Um espectro de absorção de raios X completo é coletado em um detector de leitura único.

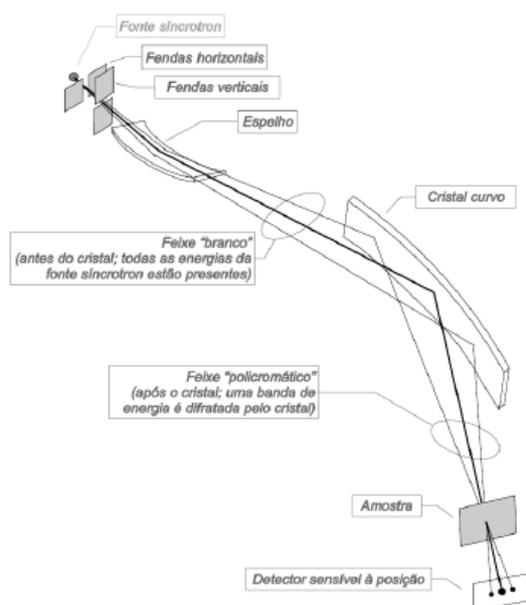


Figura 3.16 – Representação esquemática da óptica dispersiva da linha DXAS do LNLs mostrando o feixe de raios-X sendo transmitido através das amostras e incidindo no detector CCD (Cezar, 2010).

A distância da Fonte-cristal e do Cristal-Foco é representadas pelas variáveis p e q , respectivamente. A média do raio de curvatura R está relacionado com p e q pela seguinte relação (Cezar, 2010):

$$1/p + 1/q = 2/(R \sin B) \quad (3.7)$$

onde B é o ângulo de Bragg médio de reflexão. A energia do fóton E depende do ângulo de Bragg de acordo com $E = 12398/(2d \sin B)$, onde d é o espaçamento da rede do cristal de Si. O ângulo muda ao longo do comprimento L do cristal, produzindo uma banda de energia $\Delta E/E = \Delta \theta \cot \theta_B$, com $\Delta \theta = L/R(1 - R \sin \theta_B/p)$. A largura de banda total de energia está focada na amostra. A resolução depende essencialmente da energia do cristal intrínseca, a resolução espacial do detector e a fonte dimensão horizontal. A fim de aperfeiçoar a resolução em energia do detector normalmente é colocado a uma distância b da amostra de tal forma que $b \approx q$ (Toledo, et al., 1988). Os principais componentes da Linda DXAS são mostrados na Figura 3.17.

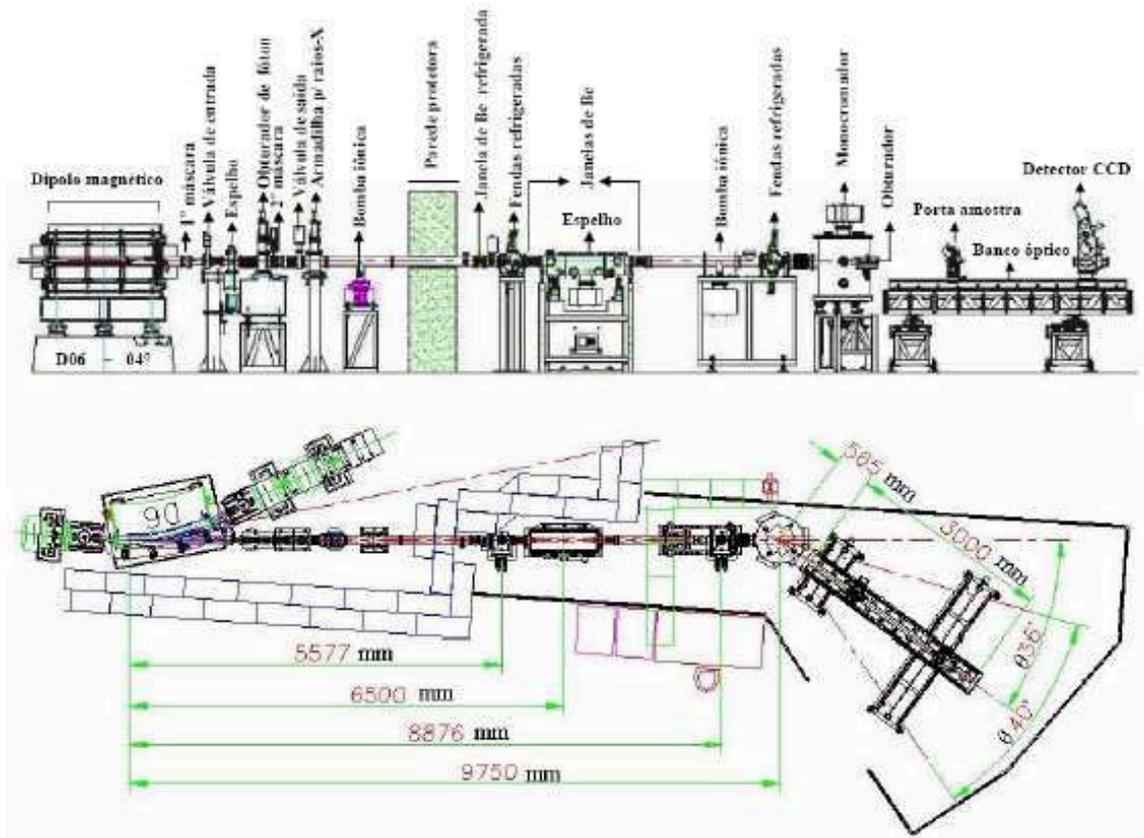


Figura 3.17 – Principais componentes da linha DXAS do LNLs.

A distância do cristal ao detector é ajustável entre 1 à 3,5 m. O braço 2θ pode ser ajustado para ângulos entre 56 e 16° , proporcionando, em princípio, um intervalo de energia de 4-14 keV com o cristal de Si. A otimização da resolução em energia e da posição da amostra tem que ser encontradas para cada situação experimental.

Em geral para se obter um espectro de absorção de raios X na linha de luz DXAS duas medidas são necessárias: i) uma medida sem amostra ou com uma amostra padrão, que resultará na medida da intensidade incidente I_0 , e outra com a amostra posicionada no ponto de focalização, que corresponderá à medida de I (Mello, 2008). Sendo as medidas realizadas no modo de transmissão.

No presente trabalho as amostras foram prensadas, formando-se pastilhas que em seguida foram presas em um suporte. A massa foi escolhida de modo a produzir um contraste de absorção suficiente na região da borda de absorção de interesse do elemento para ser detectada pela CCD da linha DXAS.

Para as medidas do I_0 , foram utilizadas as medidas das amostras padrões dos dopantes. Os padrões escolhidos eram compostos que continham os íons dopantes. Foi usado como amostra padrão o Eu_2O_3 . Antes de começar as medidas de absorção com as amostras contendo um determinado dopante, o sistema óptico da linha DXAS era ajustado para a região de energia de interesse e esta calibração era conferida efetuando-se medidas das bordas de absorção de elementos metálicos usados como padrão no LNLS.

3.9.6. XEOL (*X-ray Excited Optical Luminescence*)

XEOL é um exemplo de radioluminescência onde a absorção de radiação de alta energia (radiação Síncrotron) leva a emissão de luz. E os materiais que emitem luz quando excitados por radiação ionizantes são denominados cintiladores. Os cintiladores podem ser sólidos orgânicos e inorgânicos, líquidos e gases (Greskovich, et al., 1997).

Nas últimas duas décadas tem-se intensificado esforço na investigação e desenvolvimento de materiais cintiladores para aplicação em medicina, exploração geofísicas, e numerosas outras aplicações científicas e industriais (Weber, 2004).

Os processos físicos de cintilação em sólidos inorgânicos são complexos. Eles incluem relaxamento da excitação eletrônica inicial, termalização e aprisionamento de elétrons e buracos, e uma eventual excitação do centro luminescente. Os processos radiativos envolvidos na emissão de luz são numerosos. Todos esses processos podem ser subdivididos em três sub-processos (Bizarri, 2010) e apresentados na *Figura 3.18*:

- (i) Absorção / multiplicação: a absorção de uma partícula de alta energia cria um buraco em uma camada de caroço e um elétron primário no continuum. A multiplicação dos pares elétrons /buracos ocorre por decaimento radiativo (processos secundários de raios X), decaimento não-radiativos (elétron Auger), e espalhamento elétrons/elétrons inelásticos. Quando as energias de elétrons tornam-se menos do que o limiar de ionização, os elétrons e buracos vão para o fundo da banda de condução e do topo da banda de valência, respectivamente.
- (ii) Migração da Energia absorvida: Normalmente, o sítio que absorve a radiação e o que emite não coincide. Nesse caso, a energia é transportada através da rede antes de ser transferida para um centro de luminescência. A velocidade e a eficiência do processo de cintilação são influenciadas pelas propriedades do transporte de energia.
- (iii) Relaxamento / emissão: Um centro excitado libera energia emitindo um fóton ou através de processos não-radiativos.

A eficiência global de conversão é dada pelo número de fótons $N_{Fót}$ produzidos por energia de excitação E_{Exc} (Bizarri, 2010):

$$N_{Fót} = N_{e/h} S Q = \frac{E_{Exc}}{\beta E_g} S Q \quad (3.8)$$

onde $N_{e/h}$, S e Q é o número de pares elétron/buraco criado durante a fase de multiplicação, a eficiência com que um portador de energia está indo para excitar um centro luminescente, e a eficiência quântica do centro luminescente, respectivamente. E_{Exc} e $E_{e/h}$ são as energias de excitação da partícula e a energia necessária para criar um par elétron /buraco, respectivamente. $E_{e/h}$ é estimada como sendo proporcional ao *gap* do material.

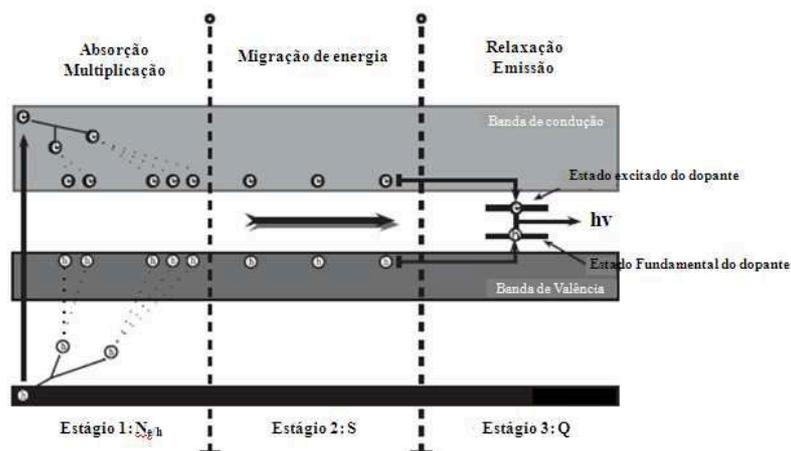


Figura 3.18 – Esquema básico dos vários estágios envolvido no processo de cintilação.

O tempo de decaimento e o dano de radiação são características luminescentes importante na escolha da aplicação de um cintilador inorgânico. Por exemplo, a ausência de fosforescência é importante em imagens médicas e dano de radiação pode ser irrelevante para detectores de imagem em muitas aplicações, mas extremamente importante para detectores em experiência de física de alta energia (Derenzo, et al., 2003). O processo de decaimento pode ser dividido em emissão primária (I) e emissão pós-luminescente (*afterglow*).

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.9)$$

onde τ é o tempo de vida no estado excitado. Tempos de vida da ordem de nanossegundos são desejáveis para que o detector tenha boa resolução em processos dinâmicos.

As medidas de XEOL foram realizadas em temperatura ambiente, excitando-se as amostras com raios X. As medidas foram realizadas na linha XAFS-2 do LNLS. Durante as medidas as amostras (Figura 3.19(a)) foram mantidas dentro de uma câmera escura (Figura 3.19(b)) e em seguida foi acoplado em frente à amostra uma fibra óptica (Figura 3.19(c)) ligado a um espectrômetro da Ocean Optics HR2000 (Figura 3.19(d)), esse espectrômetro possui detectores do tipo CCD com 2048 linhas, num arranjo que permite em uma única medida ler todo o espectro de 200 nm a 1100 nm. O sinal coletado pelo espectrômetro era então enviado para um computador (Figura 3.19(e)) para processamento e análise. A Figura 3.19 ilustra um esquema do arranjo usado nas

medidas de XEOL. Foram coletados espectros de XEOL simultaneamente com o espectro de absorção usual (XAS).

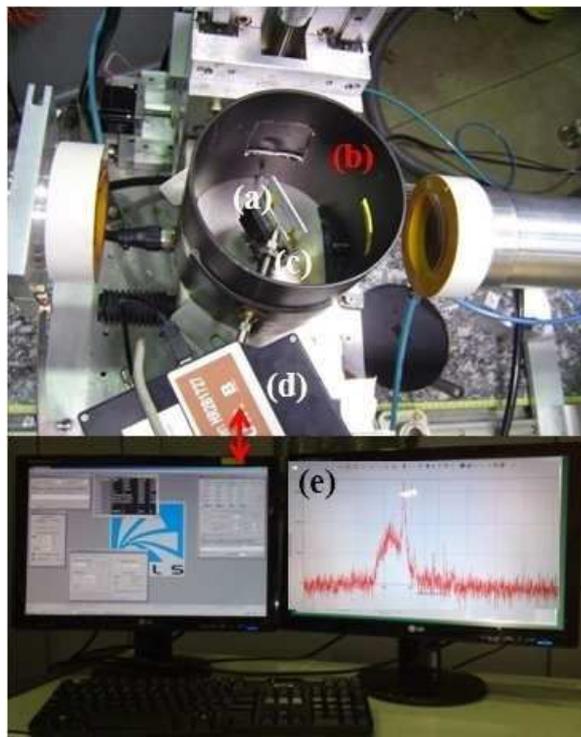


Figura 3.19 – Esquema básico do aparato de medida XEOL.

As medidas de tempo de vida também foram realizadas na linha XAFS-2 do LNLS excitando-se as amostras com raios X no modo de operação *single-Bunch* com intervalo de pulso de 311 ns e pulso FWHM de cerca de 100 ns. O aparelho de detecção de luz para as medições é composto por um fotomultiplicador R924 Hamamatsu, uma fonte de alimentação de alta tensão e um osciloscópio Tektronix TDS684B. O pulso de luz foi coletado no fotomultiplicador e o pulso de corrente foi injetado em um dos canais do osciloscópio, utilizando uma resistência interna de 50 Ω . O segundo canal do osciloscópio foi conectado ao sinal de onda quadrada vindo do anel de armazenamento do síncrotron, usada para sincronizar o pulso de luz com o pacote de elétrons no anel. Com este arranjo a resolução de tempo foi estimada em torno de 10 ns. O limite superior do tempo de vida XEOL é estimado em torno de 200ns devido à taxa de repetição de 4,8 MHz de um único pacote no anel de armazenamento

CAPÍTULO 4 – Resultados

4. RESULTADOS

4.1. *Introdução*

Neste capítulo, os resultados estão divididos em dois sub-tópicos principais: no primeiro serão apresentados os resultados de simulação computacional e no segundo os resultados da parte experimental. Os resultados serão apresentados e em alguns deles, ao mesmo tempo em que são apresentados, são discutidos. Os resultados serão usados na criação de hipóteses que serão lançados na construção dos modelos e mecanismos a serem apresentados no capítulo seguinte. Outros resultados, que não serão apresentados neste capítulo, serão apresentados em momento conveniente na discussão, no capítulo seguinte.

4.2. *Simulação computacional*

4.2.1. *Introdução*

Neste sub-tópico, inicialmente apresentaremos os resultados de simulação computacional, começando com a etapa de parametrização dos potenciais que reproduz os parâmetros experimentais de todos os elementos dos aluminatos de Bário disponíveis. Em seguida, apresentaremos o estudo da formação dos defeitos, incluindo os defeitos intrínsecos do tipo Shottky e Frenkel, os defeitos extrínsecos por íons trivalentes (terras raras) e do mecanismo de redução dos íons terras raras ($RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$) através de diferentes agentes redutores utilizando dois métodos para obtenção da energia de solução. Por fim, resultados das transições do Eu^{3+} e Dy^{3+} dopados no $BaAl_2O_4$ e das propriedades da superfícies no $BaAl_2O_4$ puro são apresentados.

4.2.2. Obtenção dos parâmetros dos potenciais

4.2.2.1. Parâmetros dos potenciais para os aluminatos de Bário

Os compostos da família do aluminatos de Bário apresentam características predominantemente iônicas. Deste modo, a descrição da rede cristalina pode ser feita com uma razoável precisão considerando apenas a interação entre pares de íons.

A equação 2.9 que define o potencial de Buckingham, como apresentado na seção 2.4.4, mostra que para cada interação de pares de íons é necessário determinar três parâmetros (A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij}). Esses parâmetros são obtidos através de ajustes empíricos, isto é, são variados aleatoriamente até que a diferença entre os parâmetros estruturais experimentais e calculados seja mínima. A parametrização dos potenciais é o passo mais importante do trabalho, já que uma boa “escolha” desses parâmetros garante uma boa qualidade no modelo. A qualidade do modelo ou da parametrização pode ser conferida comparando os parâmetros estruturais experimentais e calculados, entre outras.

Nos materiais investigados levamos em conta o efeito da polarização iônica usando o modelo da casca-carço (Shell-model), em que consideramos que o íon O^{2-} foi dividido em uma casca e um caroço que são acopladas por uma constante de mola k . A carga do íon é dividida entre a casca $X_{O_{shell}}$ e o caroço $Y_{O_{core}}$. Y e k são agora dois novos parâmetros que devem ser ajustados para reproduzir as propriedades do material. Além disso, o fato do íon de oxigênio agora ser composto por duas entidades, acrescenta novos termos de interação no modelo. Assim, quando um íon de oxigênio é envolvido na interação de dois-corpos, o termo de curto alcance é tomado em relação à casca (*shell*). Esta forma de considerar a interação se justifica levando em conta que os elétrons externos, representados pela casca, são mais susceptíveis as variações do campo elétrico local, representado pela redistribuição dos íons nas vizinhanças. Todos os outros íons envolvidos nas interações foram tratados como íons rígidos. Neste trabalho em específico, os parâmetros Y e k para a interação O-O foram obtidos por Lewis (Lewis et al., 1985). Já para os potenciais de interação Ba-O e Al-O foram obtidos através de ajuste empíricos utilizando o programa GULP seguindo o procedimento descrito na seção 3.1.2. O novo conjunto de potencial pode ser visto na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros dos potenciais obtidos por ajuste empírico.

Interação curto alcance	A(eV)	$\rho(\text{Å})$	C(eV.Å)	Cutoffs(Å)
Ba _{Core} -O _{Shell}	1316,70	0,3658	0,00	10,0
Al _{Core} -O _{Shell}	1398,40	0,3006	0,00	10,0
O _{Shell} -O _{Shell}	22764,0	0,1490	27,88	10,0
Contante k	k(eV.Å ⁻²)			
O _{Core} -O _{Shell}	70,0	-	-	-
	Z _{Ba}	Z _{Al}	Z _{O_{core}}	Z _{O_{Shell}}
Carga (e)	2,00	3,00	0,900	-2,900

A partir da otimização desses potenciais foi possível obter uma boa concordância com os parâmetros estruturais de todos os compostos conhecidos. Esses parâmetros são os parâmetros estruturais mais importantes, pois eles mantêm a simetria do cristal. Os parâmetros físicos, tais como constantes elásticas e dielétricas, e curvas de dispersão de fônons não foram comparados, pois os valores experimentais para estas grandezas não foram encontradas na literatura. A *Tabela 4.2* mostra a comparação dos parâmetros estruturais calculados e experimentais para todo conjunto dos compostos de aluminato de bário. O BaAl₂O₄(P6₃) foi calculado a 396 K, já que ele é mais estável a essa temperatura, e o restante foi calculado a temperatura ambiente (293 K).

Tabela 4.2 – Comparação entre as estruturas calculadas e experimentais.

Compostos	Parâmetros	Experimental	Calculado	Dif.%
BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃) (293 K)	$a(\text{Å})$	10,4490	10,5831	1,28
	$b(\text{Å})$	10,4490	10,5831	1,28
	$c(\text{Å})$	8,7930	8,7594	-0,38
BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃ 22) (396 K)	$a(\text{Å})$	10,4490	10,5803	1,26
	$b(\text{Å})$	10,4490	10,5803	1,26
	$c(\text{Å})$	8,7930	8,8014	0,10
Ba ₁₈ Al ₁₂ O ₃₆ (293 K)	$a(\text{Å})$	16,4940	16,5183	0,15
	$b(\text{Å})$	16,4940	16,5183	0,15
	$c(\text{Å})$	16,4940	16,5183	0,15
Ba _{2,33} Al _{21,33} O _{34,33} (293 K)	$a(\text{Å})$	9,8835	9,8124	-0,72
	$b(\text{Å})$	9,8835	9,8124	-0,72
	$c(\text{Å})$	22,9701	22,7449	-0,98
Ba ₃ Al ₂ O ₆ (293 K)	$a(\text{Å})$	16,5068	16,4374	-0,42
	$b(\text{Å})$	16,5068	16,4367	-0,42
	$c(\text{Å})$	16,5068	16,4368	-0,42
Ba ₄ Al ₂ O ₇ (293 K)	$a(\text{Å})$	11,3126	11,1227	-1,68
	$b(\text{Å})$	11,7045	11,6468	-0,49
	$c(\text{Å})$	27,1850	26,6992	-1,79

Quando comparamos os parâmetros de rede (a , b , c) com valores experimentais, observamos que todo o conjunto apresentou uma variação média de 0-1,8% para os

parâmetros estruturais, o que representa uma excelente concordância e permitiu que proseguíssemos o trabalho.

A energia da rede por íon foi calculada para cada estrutura dos aluminatos de Bário, como podemos ver na *Tabela 4.3*. Esses valores podem ser usados para estimar a estabilidade relativa de estruturas.

Tabela 4.3 – Energia da rede calculada à 0K e 293K e a energia da rede por íon para cada estrutura dos aluminatos de bário.

Compostos	Energia da rede (eV)			
		por íon	por íon	por íon
		0K		293K
BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃)	-193,58	-27,65	-193,22	-27,60
BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃ 22)	-193,56	-27,65	-193,22	-27,60
Ba ₁₈ Al ₁₂ O ₃₆	-1541,96	-23,36	-1536,15	-23,28
Ba _{2,333} Al _{21,333} O _{34,333}	-1790,67	-30,87	-1764,08	-26,73
Ba ₃ Al ₂ O ₆	-258,79	-23,53	-259,42	-23,58
Ba ₄ Al ₂ O ₇	-291,06	-22,39	-292,13	-22,47
BaO	-32,60	-16,30	-32,60	-16,30
Al ₂ O ₃	-158,23	-31,65	-157,83	-31,57

Do ponto de vista energético, podemos ver que a estrutura mais estável a 0 K é Ba_{2,333}Al_{21,333}O_{34,333} (isto é, menor energia da rede). Já a temperatura ambiente o BaAl₂O₄ é o composto mais estável. Comparando a duas estruturas do BaAl₂O₄, podemos ver que a diferença entre as energias de rede é muito pequena, o que indica que as duas estruturas podem coexistir em ambas temperaturas (0 K e 293 K). Mesma tendência é observada para as estruturas do Ba₁₈Al₁₂O₃₆ e Ba₃Al₂O₆ que também apresentam pouca diferença quanto à energia da rede por íon, sendo assim, também podendo coexistir numa mesma amostra. O fato de alguns cristais apresentarem praticamente a mesma energia da rede por íons pode explicar possíveis dificuldades experimentais em se obter tais materiais em fase única, já que algumas diferentes fases cristalinas têm uma forte tendência de coexistirem em uma mesma amostra.

4.2.2.2. *Parâmetros dos potenciais para os óxidos*

Para estudar os efeitos dos defeitos trivalentes como também o processo de redução dos íons terras raras ($RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$) no $BaAl_2O_4$, através das reações de estado sólido, precisaremos que os potenciais também possam descrever com razoável precisão os óxidos metálicos envolvidos, ou seja o BaO, o Al_2O_3 e os óxidos das terras raras. Como os óxidos são materiais predominantemente iônicos, utilizamos o potencial de Buckingham. Sendo assim, precisamos fazer a parametrização de tais óxidos de modo que reproduza com o mínimo de erro os parâmetros estruturais (ângulos, posições atômicas) que possam ser encontrado na literatura.

Os parâmetros usados no BaO e Al_2O_3 foram os obtidos nesse trabalho através de ajuste empíricos e são os mesmos usados na modelagem dos compostos dos aluminatos de Bário. Já os parâmetros usados nos óxidos trivalentes (terras raras) foram retirados do trabalho de Araújo et al. (Araújo, et al., 2007). Para os óxidos divalentes (terras raras), os parâmetros dos potenciais foram primeiramente retirados do trabalho de Araújo e em seguida reajustados empiricamente, como apresentado no apêndice A. Para os óxidos das terras raras os valores dos parâmetros de rede (posições atômicas a , b e c e ângulos) apresentaram uma diferença percentual média entre os valores experimentais e calculados menor que 0,02%.

4.2.3. *Defeitos intrínsecos*

Neste tópico, discutiremos a formação dos defeitos intrínsecos, isto é, defeitos em que os íons envolvidos são os mesmos que o constituinte do matriz. Para obter as energias de solução dos defeitos intrínsecos, primeiro obtivemos a energia da rede de todos os aluminatos de Bário e dos óxidos de Bário (BaO) e Alumínio (Al_2O_3). Em seguida, obtivemos as energias das vacâncias dos íons não equivalentes e as energias de intersticiais de Ba, Al e O de cada estrutura estudada, para numa próxima etapa calcular a energia de solução e saber qual o defeito é mais provável. O defeito mais provável é determinado a partir da menor energia de solução. Este procedimento foi adotado para a maioria dos compostos conhecidos da família dos aluminatos de Bário.

Os defeitos foram calculados utilizando a estratégia das duas regiões desenvolvida por Mott e Littleton, apresentada no capítulo 4. Neste caso utilizamos um tamanho 10 Å para a primeira região de 14 Å para a segunda região. Essas regiões foram escolhidas de modo que a interferência da segunda região fosse à menor possível na primeira região.

As energias de solução dos defeitos intrínsecos para os aluminatos de Bário foram obtidas a partir das reações e equações de balanço energéticos correspondentes apresentados na *Tabela 4.4*, em que foi utilizada a notação de Kroger-Vink (Kroger, et al., 1956). As reações para os defeitos Frenkel e pseudo-Schottky são as mesmas para todos os compostos dos aluminatos de Bário, apesar dos valores individuais dos termos de energia nas equações de balanço energético correspondente são diferentes para cada composto. Para os outros tipos de defeitos, isto é, Schottky e anti-Schottky, as equações são diferentes para cada composto dos aluminatos de bário, mas que podem ser obtidas de forma análoga a apresentada na *Tabela 4.4*.

Tabela 4.4 – Mecanismo de reação dos defeitos Frenkel e Schottky.

Frenkel de bário	Frenkel de alumínio	Frenkel de oxigênio
$Ba_{Ba} \rightarrow Ba_i^{\bullet\bullet} + V_{Ba}''$	$Al_{Al} \rightarrow Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + V_{Al}'''$	$O_O \rightarrow O_i'' + V_O^{\bullet\bullet}$
Schottky do $BaAl_2O_4$		
$Ba_{Ba} + 2Al_{Al} + 4O_O \rightarrow V_{Ba}'' + 2V_{Al}''' + 4V_O^{\bullet\bullet} + BaAl_2O_4$		
anti-Schottky do $BaAl_2O_4$		
$BaAl_2O_4 \rightarrow Ba_i^{\bullet\bullet} + 2Al_i^{\bullet\bullet\bullet} + 4O_i''$		
pseudo-Schottky de BaO		pseudo-Schottky de Al_2O_3
$Ba_{Ba} + O_O \rightarrow V_{Ba}'' + V_O^{\bullet\bullet} + BaO$		$2Al_{Al} + 3O_O \rightarrow 2V_{Al}''' + 3V_O^{\bullet\bullet} + Al_2O_3$

Várias estruturas da família dos aluminatos de Bário apresentam mais de um sítio não-equivalente de Ba, Al e O. O $BaAl_2O_4$ (P6₃), por exemplo, apresenta dois sítios de Ba e quatro sítios de Al não equivalentes (Huang, et. al., 1994). Deste modo, foram calculadas as energias de formação de vacâncias de todos os íons não-equivalentes. As energias de formação dos defeitos intersticiais foram calculadas para mais de uma posição intersticial. Tais posições foram obtidas por simples inspeção, já que é possível devido à alta simetria na rede. Na *Tabela 4.5*, podemos ver os valores das energias de formação de menor energia para cada tipo de defeito, isto é, a energia de formação da vacância de menor energia, e as energias de formação dos defeitos

intersticiais. As energias de formação de todas as vacâncias de íons não simétricos e as posições dos intersticiais são apresentadas no Apêndice A.

Tabela 4.5 – Energia de formação de intersticiais.

Defeitos	Energia de formação dos defeitos (eV)					
	BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃)	BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃ 22)	Ba ₁₈ Al ₁₂ O ₃₆	Ba _{2,33} Al _{21,33} O _{34,33}	Ba ₃ Al ₂ O ₆	Ba ₄ Al ₂ O ₇
Ba _i	-10,81	-11,72	-10,14	-6,74	-13,95	-10,51
Al _i	-45,38	-48,14	-47,68	-45,54	-49,85	-49,39
O _i	-15,34	-15,44	-14,49	-16,61	-14,81	-13,12
V _{Ba}	17,90	17,56	17,56	17,12	16,82	15,51
V _{Al}	59,06	60,12	54,69	54,69	56,46	60,27
V _O	23,29	21,61	19,32	19,32	20,84	17,00

Em seguida, utilizando a energia da rede da *Tabela 4.3* e as energias de formação dos defeitos da *Tabela 4.5*, nas equações das reações da *Tabela 4.4*, obtivemos as energias de soluções dos defeitos intrínsecos, que estão apresentados nas *Tabelas 4.6*. Por exemplo, a energia de solução, E_{sol} , para o defeito Frenkel de bário é dada por:

$$E_{sol} = E_{Def} [V_{Ba}^{\prime\prime}] + E_{Def} [Ba_i^{\bullet\bullet}] \quad (4.1)$$

em que $E_{Def} [V_{Ba}^{\prime\prime}]$ é a energia de formação de uma vacância de Bário e $E_{Def} [Ba_i^{\bullet\bullet}]$ é a energia de formação de um bário em uma posição intersticial.

Tabela 4.6 – Energia de solução dos defeitos intrínsecos.

Defeitos	Energia do defeitos (eV)					
	BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃)	BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃ 22)	Ba ₃ Al ₂ O ₆	Ba _{2,33} Al _{21,33} O _{34,33}	Ba ₁₈ Al ₁₂ O ₃₆	Ba ₄ Al ₂ O ₇
E _F ^{Ba}	3,55	2,90	1,53	5,19	3,71	2,50
E _F ^{Al}	6,84	5,22	3,31	4,58	6,86	5,44
E _F ^O	3,98	3,35	3,02	1,36	3,63	1,94
E _{PS} ^{BaO}	4,30	3,53	2,62	1,92	3,35	-0,05
E _{PS} ^{Al2O3}	5,95	5,07	3,44	1,82	6,03	2,66
E _S	5,09	4,24	2,74	1,37	4,43	0,81
E _{AS}	4,38	3,40	2,58	4,02	4,08	4,49

Os valores apresentados nas *Tabelas 4.6* foram normalizados pelo número de defeitos básicos (intersticiais e vacância). Por exemplo, no defeito Frenkel de Bário temos um par de defeitos, deste modo a energia de solução obtida pela relação da *Tabela 4.4* é dividida por dois. De forma análoga esse procedimento é estendido para

todos outros cálculos dos defeitos intrínsecos. Desta forma temos valores que podem ser comparados entre si refletindo diretamente o custo energético relativo de cada um dos defeitos intrínsecos. Os valores de menor energia (mais prováveis) se encontram em destaque (em azul) na *Tabelas 4.6*.

Da *Tabela 4.6*, podemos ver que todos os defeitos intrínsecos em que há a participação de vacâncias de alumínio são poucos prováveis de ocorrer, isso por apresentarem energia de solução alta comparada com os outros tipos de defeitos. Este fato é devido à forte ligação entre o alumínio e os oxigênios vizinhos ocasionado pela maior eletronegatividade do alumínio em comparação com o Bário. Por outro lado, todos os defeitos intrínsecos envolvendo vacâncias de bário (V_{Ba}) e oxigênio (V_O) são menos energéticos.

No mecanismo de fosforescência de longa duração proposto por Clabau (Clabau, et. al., 2005) para o do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ propõem-se que, sob irradiação UV, os elétrons são promovidos do nível 4f do Eu^{2+} para o nível vazio 5d e da banda de valência para os níveis 4f desocupado do Eu^{3+} residual (ou seja, por transferência de carga,). Os elétrons promovidos ao nível 5d podem ser armadilhados por vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) situadas nas proximidades do Eu^{3+} , enquanto que os buracos criados na banda de valência podem ser armadilhados por vacâncias de estrôncio ($V_{Sr}^{\bullet\bullet}$). Supondo que esse mecanismo também possa ser aplicado para o $BaAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$, temos que as vacância de bário ($V_{Ba}^{\bullet\bullet}$) e as vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) são as responsáveis pelo armadinhamento de buracos e elétrons no mecanismo de fosforescência. Essa possibilidade é reafirmada pela predominância do defeito pseudo-Schottky, formado por um par de vacâncias.

De acordo com as energias de soluções obtidas, verificamos que o defeito pseudo-Schottky de BaO é o mais provável nas estruturas do $Ba_{18}Al_{12}O_{36}$ e do $Ba_4Al_2O_7$. No $Ba_{2.33}Al_{21.33}O_{34.33}$ o defeito Frenkel de oxigênio é o predominante. Já no $BaAl_2O_4$ (P6₃), $BaAl_2O_4$ (P6₃22), $Ba_3Al_2O_6$ o defeito Frenkel de Bário é mais provável.

4.2.4. Defeitos extrínsecos (terras raras trivalentes)

Nesta seção, apresentaremos os resultados da modelagem dos defeitos gerados por íons terras raras trivalentes no BaAl_2O_4 (P6₃). Analisamos todas as possibilidades de incorporação. Primeiro consideramos a substituição isovalente, onde o metal trivalente é incorporado no sítio Al^{3+} . Em seguida consideramos a substituição aliovalente, onde o metal trivalente é incorporado no sítio de Ba^{2+} incluindo mecanismos de compensação de cargas.

No caso da substituição aliovalente, os defeitos modelados foram sempre do tipo ligado, ou seja, os íons trivalentes substituindo um íon de Bário e o mecanismo de compensação de carga em questão é colocado próximo do dopante, e esta configuração calculada como se fosse um defeito único. Esse fenômeno é o esperado na natureza já que a substituição aliovalente cria espécies carregadas que devem ser compensadas e acomodadas na estrutura cristalina do material hospedeiro por algum defeito também carregado de carga oposta. A atração de Coulomb faz com que estes defeitos se aproximem criando o defeito ligado. A título de exemplo, considere a incorporação da espécie trivalente no sítio de Bário, um dos defeitos ligados envolve dois átomos do metal trivalente (terras raras) no sítio de Bário com uma compensação de por vacância de Bário. Quando um íon terras raras (carga 3+) entra no sítio de Ba (carga 2+), ele cria um defeito com carga efetiva +1. Como a vacância de Bário tem carga -2, já que a carga da vacância é de sinal contrário à carga do íon, para manter o equilíbrio são necessários dois íons de terra rara substituindo dois Bários da rede para cada vacância de Bário. O mesmo raciocínio segue para todos os outros casos.

Na incorporação dos íons RE^{3+} no sítio de Al^{3+} , não é necessário compensação de carga (mecanismo (i)). Na incorporação dos íons RE^{3+} no sítio de Ba^{2+} , usamos quatro tipos de compensação de cargas que são descritas abaixo:

(ii) - Compensação por vacância de Bário: que é a substituição de dois íons trivalentes nos sítios de Bário compensado por uma vacância de Bário.

(iii) - Compensação por anti-sítio de Bário: que é a substituição de um íon trivalente no sítio de Bário com uma compensação de um Bário no sítio de Alumínio.

(iv) - Compensação por Oxigênio intersticial: que é a substituição de dois íons trivalentes nos sítios de Bário compensado por um Oxigênio numa posição intersticial.

(v) - Compensação por vacância de Alumínio: que é a substituição de três íons trivalente nos sítios de Bário com compensação dada por uma vacância de Alumínio.

Para obter as energias de solução dos defeitos extrínsecos, primeiro obtivemos as energias da rede de todos os óxidos envolvidos no processo. Em seguida obtivemos as energias dos defeitos ligados para depois calcular a energia de solução utilizando dois métodos. O objetivo é saber quais mecanismos de compensação de cargas e quais impurezas são energeticamente mais prováveis de serem dissolvidas na matriz do $BaAl_2O_4$.

Para os mecanismos que requerem compensação de cargas, a forma de organizar espacialmente o dopante e os defeitos de compensação de cargas não é única. Assim mais de um determinado tipo de defeito foram analisadas e várias combinações de posições não simétricas na célula unitária foram testadas. Por outro lado, a substituição de um íon de Al por um íon do dopante, apesar de ser uma substituição isovalente, também pode acontecer de diversas formas simetricamente não equivalentes na matriz do $BaAl_2O_4$, já que existe mais de um sítio não equivalente para o Al e o número de sítios depende da estrutura cristalina do material. Assim, todas as posições possíveis foram testadas. Todas as posições e suas respectivas energias de formação são apresentadas no Apêndice B.

Foram utilizados dois métodos, denominado método de diluição infinita e o método de solução ideal, para obter as energias de solução dos defeitos extrínsecos. O método de solução infinita já é empregado em vários trabalhos na literatura, já o método de solução ideal, foi desenvolvido pelo nosso grupo.

O método de diluição infinita é baseado num sistema de reações para obtenção as energias de solução para um único defeito causado pelo dopante e todos os outros defeitos necessários para a compensação de cargas. Em outras palavras, as energias de solução obtidas estão relacionadas com um sistema hipotético de diluição infinita no qual um único defeito é imerso numa matriz infinita. Esse método de diluição infinita é muito útil para fornecer informações sobre quais dopantes e mecanismo de compensação de carga, se necessário, terão a menor energia para um dado material.

Dentro da aproximação de diluição infinita, ele dará uma estimativa do custo energético para a criação de um defeito na matriz em que essa informação é muito útil para discutir as propriedades dos defeitos e propriedades de transporte, entre outras aplicações, e neste contexto, tem sido amplamente utilizada. A idéia básica do método de diluição infinita é que cada tipo de defeito que tem que ser formado na matriz, irá substituir ou incluir íons extras que vêm de uma fonte ou tem que deixar a rede cristalina, sob a forma de um produto. Tudo isso é modelado como uma reação de estado sólido envolvendo todos os reagentes e produtos envolvidos no processo. A variável importante é a energia livre de Gibbs e a entalpia da reação, que é obtida na forma padrão como a diferença de energia entre os produtos e os reagentes da reação.

O método de solução ideal também é baseado num sistema de reações para obtenção da energia de solução para defeitos de um único tipo causado pelo dopante e todos os outros defeitos necessários para a compensação de cargas. Diferentemente do método de diluição infinita, no método de solução ideal não é considerado o limite de diluição infinito. Com esse método é possível considerar o efeito da concentração de dopante na matriz e encontrar o limite de solubilidade do dopante na matriz. A idéia básica do método de solução ideal é que cada tipo de defeito a ser formado na matriz irá substituir ou incluir íons extra que vem de uma fonte, isto é, dos reagentes formados por todos os óxidos de partida para a formação da matriz dopada. No caso do BaAl_2O_4 : RE^{3+} , por exemplo, os reagentes são o BaO , Al_2O_3 e $(\text{RE})_2\text{O}_3$, e o produto da reação é o BaAl_2O_4 dopado. Neste caso, a concentração do dopante é normalizada com relação aos óxidos de terras raras.

A diferença básica entre os dois métodos está relacionada com a energia final do sistema. No método de diluição infinita o que temos ao final é a energia de solução por defeito produzido. Já no método da solução ideal o que temos é a energia do sólido com X mol % de defeitos extrínsecos.

No método de diluição infinita baseia-se na hipótese, por se tratar de uma solução ideal, que um defeito não “enxerga” o outro, de forma que a energia do sistema defeituoso pode ser calculada como a soma do custo energético dos defeitos isolados, i.e., os defeitos extrínsecos e os defeitos adicionais gerados como compensação de cargas (vacâncias e intersticiais). Este método tem uma limitação intrínseca em que para altas concentrações de defeitos a aproximação ideal deixa de ser válido. Isso porque,

com o aumento da concentração, um defeito passa a “enxerga” o outro e a interação defeito-defeito passam a ser importante.

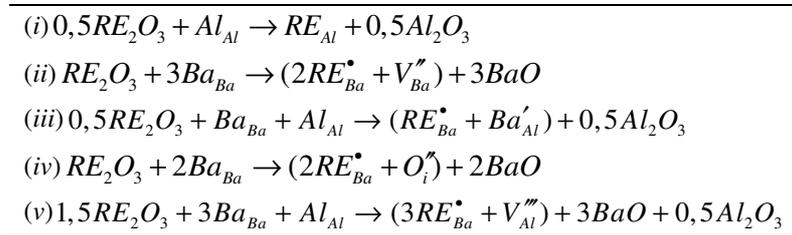
Todos os cálculos dos defeitos extrínsecos foram feitos usando um tamanho de 16Å para a região I e de 18Å para a região IIa na estratégia de Mott e Littleton.

A seguir apresentaremos as reações e balanços energéticos usados nos cálculos das energias de solução para os íons terras-raras trivalentes através do método de solução infinita e do método de solução ideal. O sítio intersticial usado nos cálculos envolvendo íons intersticiais são os mesmos sítios usados nos cálculos dos defeitos intrínsecos da seção anterior.

4.2.4.1. Método de diluição infinita

O método de diluição infinita é bastante útil para prever o defeito extrínseco energeticamente mais estável em vários compostos. Baseado nesse método, cinco mecanismos de reação foram considerados. No mecanismo (i) os íons terras raras são incorporando no sítio do Al^{3+} . Nos mecanismos (ii), (iii), (iv) e (v) os terras raras substituem o Ba^{2+} . Tais mecanismos são dados pelas reações apresentadas na *Tabela 4.7*.

Tabela 4.7 – Reações do estado sólido para a solução dos ions trivalente usado no método de diluição infinita.



Para obter a energia de solução dos mecanismos, procedemos da seguinte forma. Por exemplo, a energia de solução, E_{sol} , para a reação (i) é dada por:

$$E_{Sol} = E_{Def} + 0,5E_{rede}[Al_2O_3] - 0,5E_{rede}[RE_2O_3] \quad (4.2)$$

em que $E_{rede}[Al_2O_3]$ e $E_{rede}[RE_2O_3]$ são as energias da rede do Al_2O_3 e do RE_2O_3 , respectivamente, e E_{Def} é a energia de formação do defeito. Para a configuração mais provável, isto é, a configuração de menor energia de solução, em cada mecanismo foi feito um gráfico da energia de solução em função do raio iônico em ambas as temperaturas (0 K e 293 K), ver *Figuras 4.1 e 4.2*. O raio iônico foi obtido de Shannon (Shannon,1979) para os íons terras raras com número de coordenação seis.

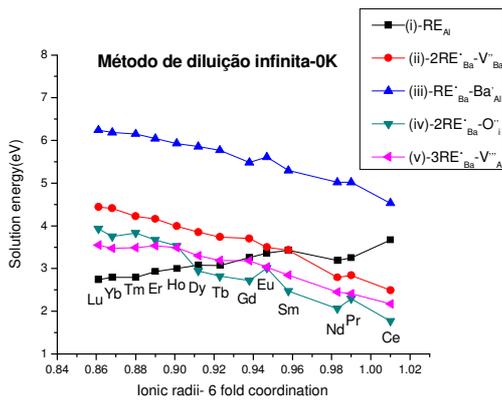


Figura 4.1 – Energia de solução para os íons terras raras trivalente em função do raio iônico para os cinco mecanismos à 0K.

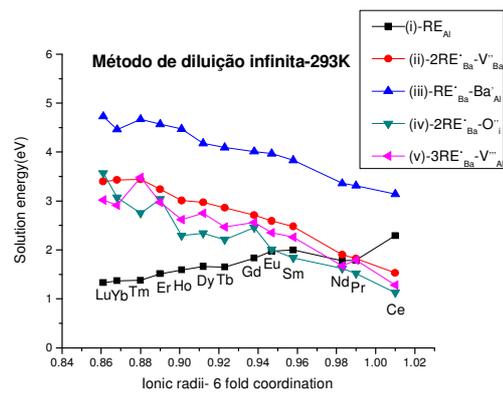


Figura 4.2 – Energia de solução para os íons terras raras trivalente em função do raio iônico para os cinco mecanismos à 293K.

Das *Figuras 4.1 e 4.2* podemos ver que os íons terras raras são divididos em dois grupos de acordo com a energia de solução, em ambas as temperaturas. A 0 K, o primeiro grupo, que vai do Ce ao Dy, apresenta como mecanismo mais provável a substituição no sítio de Bário compensado por oxigênio intersticial. No segundo grupo, que vai do Ho ao Lu, o mecanismo mais provável envolve a substituição no sítio de Alumínio. Já a 293 K, o primeiro grupo vai do Ce ao Eu, e o segundo grupo vai do Gd ao Lu.

Comparando todos os íons terras raras trivalentes, a menor energia de solução é obtida para a incorporação do Ce. O mecanismo (v), envolvendo a substituição no sítio de Bário compensado por vacância de Alumínio, é o segundo mecanismo mais provável para a incorporação dos íons terras raras; para ambas as temperaturas.

Observando a curva do mecanismo (i) em que a incorporação ocorre no sítio de Alumínio, percebe-se nitidamente que existe um degrau na energia de solução entre os

valores para o Sm e para o Nd em ambas as temperaturas mas que mantêm a mesma tendência quanto à energia de formação do defeito (ver Apêndice B). Para os íons entre o Lu e o Sm, as energias crescem aproximadamente de forma linear com o aumento do raio iônico (coordenação 6) do dopante. Este efeito era esperado já que o Al^{3+} é um íon pequeno de raio iônico 0,39 Å, em coordenação tetraédrica (Shannon,1979), enquanto que os íons do Lu ao Sm possuem raios iônicos que variam de 0,86 a 0,96 Å, ou seja, de 1,5 a 2 vezes maiores do que o Al^{3+} . Assim, quanto maior o íon, maior a deformação que será induzida na rede e, portanto, maior o custo energético para o processo. À medida que a temperatura aumenta, a rede se expande e o sítio do Al passa a ter um maior volume disponível o que facilita a introdução das terras raras diminuindo o custo energético. Este comportamento é mais ou menos retomado para o caso do Ce, mas tanto o Nd quanto o Pr apresentam energias de solução menores do que o Sm e Gd, íons menores do que eles. Este comportamento se deve ao fato que a energia da rede do Nd, Pr e Ce não manterem a mesma tendência que os outros terras raras, isso se deve a diferença de estrutura cristalográfica dos óxidos de Nd, Pr e Ce dos outros terras raras. Os óxidos de Nd, Pr e Ce se apresentam na fase hexagonal e do restante dos óxidos de terras raras se apresentam na fase cúbica.

Os resultados dos 4 mecanismos que podem produzir a incorporação dos dopantes no sítio do Ba são muito similares. O comportamento geral pode ser resumido da seguinte forma: i- A energia de solução diminui monotonicamente com o aumento do raio iônico da terra rara; ii- As energias de solução a 0 K e 293 K são bem próximas; e iii- As energias de solução em temperatura ambiente são menores do que a 0 K. O comportamento da energia de solução com a temperatura pode ser entendida da mesma forma que no caso da dopagem via sítio do Al, ou seja, quanto maior for à temperatura menor será a energia para a formação de defeitos trivalentes, visto que com o aumento da temperatura há uma expansão da rede, fazendo com que haja mais espaço para acomodar os íons terras raras juntamente com os defeitos de compensação de cargas. É importante salientar que o raio iônico do Ba na coordenação 9 é 1,47Å (Shannon,1979) e os terras raras possuem raios iônicos de 0,86 a 1,01Å (Shannon,1979) sendo, portanto, compatíveis.

A tendência de parte dos íons terras-raras de entrarem no sítio de Al^{3+} e outra parte no sítio de Ba^{2+} é justificada pela maior proximidade entre os raios iônicos do

primeiro grupo com o raio iônico do Ba^{2+} e a semelhança dos raios iônicos do segundo grupo com o raio iônico do Al^{3+} .

Das *Figuras 4.1 e 4.2*, vemos claramente que o Eu^{3+} prefere ser incorporado no sítio de Bário, em ambas as temperaturas. Este resultado está em parte de acordo com o proposto por Peng et al. (Peng, et al.,2007) e Qiu et al. (Qiu, et al.,2007). A diferença é quanto ao mecanismo de compensação de carga predominante. Das *Figuras 4.1 e 4.2*, podemos ver que a compensação via um oxigênio intersticial é o mecanismo mais provável, em ambas as temperaturas. Os trabalhos de Peng et al. (Peng, et al.,2007) e Qiu et al. (Qiu, et al.,2007) supõem que o Eu^{3+} incorporado no sítio de Bário é compensado por uma vacância de Bário. Jia et al. (Jia, et al., 2002) relatou que Ce^{3+} é encontrado substituindo o sítio de Bário, o que é confirmado com nossos cálculos (Jia não especificou qual o provável mecanismo de compensação de cargas).

As conclusões de Peng et al. (Peng, et al.,2007) foram obtidas utilizando somente os efeitos da diferença percentual entre o raios iônicos do dopante e do íon substituível na rede, para o caso da incorporação do Eu^{3+} na rede do $BaAl_2O_4$. Foram desconsiderados efeitos importantes que podem influenciar em qual sítio é mais favorável para Eu^{3+} , como o número de oxidação dos íons envolvidos no processo e o efeito da relaxação da rede. Deste modo, o método utilizado por Peng não é muito confiável e, na verdade, não apresenta evidência experimental que justifique a presença de vacância de Ba como mecanismo de compensação de cargas.

Quando levamos em conta o efeito da relaxação da rede, vemos que os íons terras raras podem ser divididos em dois grupos, ora sendo substituindo no sítio de Bário, ora no sítio de Alumínio, como descrito anteriormente. Nesses casos, a técnica de simulação computacional é um bom instrumento para se obter informações confiáveis sobre defeitos extrínsecos.

Nas *Figuras 4.1 e 4.2*, vemos claramente que há a possibilidade do Lu ao Er, a 0 K, e do Lu ao Gd, a 293 K, de ser incorporado no sítio de Alumínio. Essa possibilidade é devido ao efeito da relaxação da rede e do mesmo número de oxidação dos íons terras raras com o Alumínio. A *Tabela 4.8*, mostra a diferença entre as distâncias entre Alumínio/Lutécio e os primeiros oxigênios vizinhos, comprimento médio e volume do poliedro entre a rede relaxada e não-relaxada. Os resultados mostram que para a rede não-relaxada o comprimento médio da distância entre o dopante e o primeiro vizinho é

menor que para a rede relaxada e que quanto maior a temperatura maior é o comprimento médio. A mesma tendência é observada para o volume do poliedro, com o aumento da temperatura. Portanto, o efeito da relaxação da rede faz com que o sítio de Al tenha mais espaço para acomodar íons de tamanhos maiores comparado ao tamanho do alumínio.

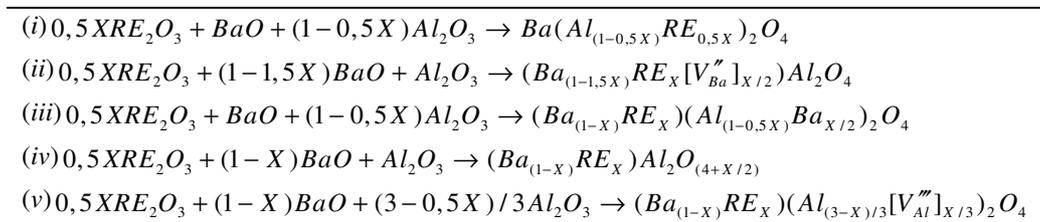
Tabela 4.8 – Distância entre Al-O não relaxada e Lu-O relaxada á 0K e 293K.

Distância	Rede não-relaxada(Å)	Distância	Relaxada a 0K(Å)	Relaxada a 293K(Å)
Al2-O1	1,7100	Lu-O1	2,0191	2,0898
Al2-O2	1,7600	Lu-O2	2,0326	2,2351
Al2-O3	1,7800	Lu-O3	2,0259	1,9036
Al2-O4	1,7200	Lu-O4	2,0455	1,9430
Distância media(Å)	1,7456	Distância media (Å)	2,0308	2,0429
Vol. do poliedro(Å ³)	2,6910	Vol. do poliedro (Å ³)	4,2465	4,2641

4.2.4.2. Método de solução ideal

Nesse novo método, foram considerados os mesmos cinco mecanismos adotados no método de diluição infinita. Desse método podemos calcular a energia de solução para diferentes concentrações de dopante na matriz, desde que a concentração seja tal que o limite da solução ideal ainda seja válido. Na *Tabela 4.9*, podemos ver os mecanismos de reações para se obter as energias de soluções para X mol% de RE₂O₃.

Tabela 4.9 – Reações para a solução de dopantes terras raras através do método de solução ideal (novo método).



Para obter a energia de solução dos mecanismos através desse método, procedemos da seguinte forma. Por exemplo, a energia de solução, E_{Sol} , para a reação (i) é dada por:

$$E_{Sol} = E[Ba(Al_{(1-0,5X)}RE_{0,5X})_2O_4] - \{0,5XE_{rede}[RE_2O_3] + E_{rede}[BaO] + (1-0,5X)E_{rede}[Al_2O_3]\} \quad (4.4)$$

em que
$$E[Ba(Al_{(1-0,5X)}RE_{0,5X})_2O_4] = (1-X)E[BaAl_2O_4] + XE[RE_{Al}] \quad (4.5)$$

em que $E_{rede}[BaAl_2O_4]$, $E_{rede}[RE_2O_3]$, $E_{rede}[BaO]$ e $E_{rede}[Al_2O_3]$ são as energias da rede dos compostos, $E[M_{Al}]$ é a energia de formação de um íon terra rara ocupando o sítio de alumínio, e X é a concentração molar do dopante. Seguindo o procedimento descrito acima, as energias de solução para as mesmas configurações adotadas no método de solução infinita foram calculadas para as duas temperaturas. Com as energias de solução mais prováveis para cada mecanismo foram construídos gráficos, para melhor visualização. Nas Figuras 4.3 e 4.4 temos gráficos da menor energia de solução de cada mecanismo em função do raio iônico dos íons terras raras para a concentração de 1 mol% de RE_2O_3 .

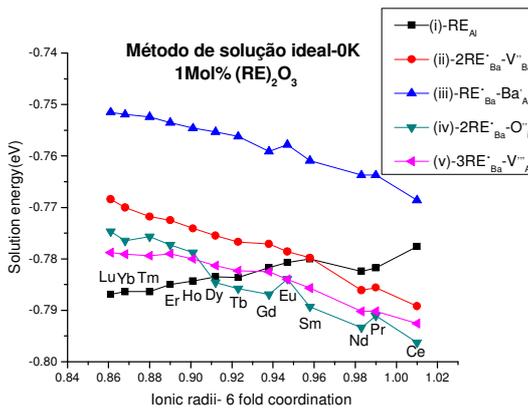


Figura 4.3 – Energia de solução para os íons terras raras trivalentes em função do raio iônico para os cinco mecanismos a 0K.

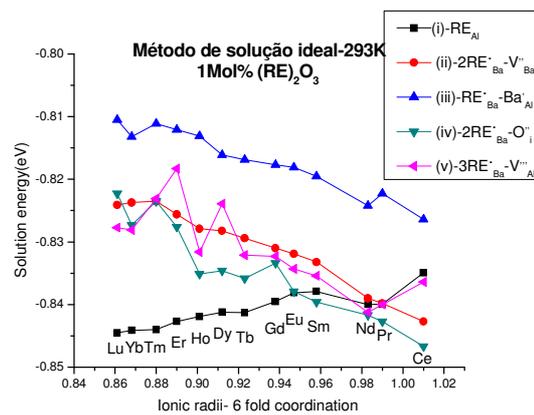


Figura 4.4 – Energia de solução para os íons terras raras trivalentes em função do raio iônico para os cinco mecanismos a 293K.

Das Figuras 4.3 e 4.4 podemos ver que os dois métodos (de solução infinita e de solução ideal) mostram as mesmas tendências quanto à incorporação dos íons terras raras. Duas diferenças são observadas entre os dois métodos: (i) as energias de solução do método de solução ideal são menores do que o método de diluição infinita, para a concentração de 1 mol%. No caso do método da solução ideal a vantagem adicional é que podemos mudar a concentração de dopantes diluídos na matriz e analisar o efeito da concentração X na energia das soluções; (ii) a diferença entre as energias de solução de todos os mecanismos é menor no método de solução ideal e mais significativa no método de diluição infinita.

Na *Tabela 4.10* vemos as energias de solução do mecanismo mais provável, em que envolver a incorporação dos íons terras raras nos sítios de Bário compensado por Oxigênio intersticial. Podemos ver que as configurações D1, em que os terras raras são incorporados nos sítios de Ba1, apresentam energias de soluções não muito diferentes da configuração D2, em que os terras raras são incorporados nos sítios de Ba2. Isso é um indicativo que os íons dopantes tem a possibilidade de serem substituídos em ambos os sítios de Ba não equivalentes, em ambas temperaturas. Tal fato pode ser explicado pela distância similar média Ba1-O de 2.85Å e 2.87Å para Ba2-O. Isso significa que, se consideramos a incorporação do Ce³⁺, por exemplo, teremos na matriz dois tipos de Ce³⁺ com ambientes cristalinos diferentes, o que indica que teremos dois picos de emissão devido à transição d→f do Ce³⁺.

Tabela 4.10 – Energia de solução para os defeitos considerando uma concentração de 1mol% de dopante usando as reações mostradas na Tabela 4.9(todos os valores em eV).

2M _{Sr} - O _i	Ce		Pr		Nd		Sm		Eu	
	0 K	293 K								
D1	-0.7939	-0.8456	-0.7893	-0.8427	-0.7895	-0.8417	-0.7832	-0.8353	-0.7825	-0.8348
D2	-0.7963	-0.8467	-0.7911	-0.8404	-0.7934	-0.8410	-0.7893	-0.8396	-0.7839	-0.8379
D3	-0.7903	-0.8382	-0.7867	-0.8352	-0.7867	-0.8387	-0.7808	-0.8291	-0.7793	-0.8312
	Gd		Tb		Dy		Ho		Er	
D1	-0.7810	-0.8334	-0.7797	-0.8322	-0.7774	-0.8301	-0.7767	-0.8323	-0.7753	-0.8253
D2	-0.7869	-0.8328	-0.7858	-0.8358	-0.7846	-0.8346	-0.7788	-0.8351	-0.7773	-0.8276
D3	-0.7792	-0.8312	-0.7765	-0.8256	-0.7767	-0.8272	-0.7723	-0.8214	-0.7705	-0.8181
2M _{Sr} - O _i	Tm		Yb		Lu					
D1	-0.7754	-0.8235	-0.7729	-0.8273	-0.7716	-0.8223				
D2	-0.7757	-0.8305	-0.7765	-0.8256	-0.7747	-0.8221				
D3	-0.7708	-0.8205	-0.7686	-0.8201	-0.7711	-0.8142				

Alguns trabalhos experimentais recentes mostram a emissão do Ce³⁺ no BaAl₂O₄. Jia et al. (Jia, et al., 2002) observou duas bandas de emissão em 402 e outra a 450 nm através do espectro termoluminescente do BaAl₂O₄:Ce³⁺. Assim, os resultados experimentais confirmam através do surgimento de dois picos de emissão do Ce³⁺ na matriz, que o Ce³⁺ pode ser incorporado em ambos os sítios de Bário. Resultados experimentais, que serão apresentados neste trabalho, também mostram indícios que o Ce³⁺ pode ser incorporado em ambos os sítios de Bário. Deste modo, confirmando nossos resultados teóricos.

Nesse método de solução ideal é possível estimar o limite de concentração de dopantes terras raras que a matriz do BaAl₂O₄ pode acomodar, lembrando que agora as energias de solução são funções de X. O interesse é monitorar a energia de solução

afetada pelo aumento da concentração do dopante. Tal monitoramento é motivado pela dependência direta da luminescência com a concentração do dopante. No trabalho de Lou et al. (Lou, et al., 2002), por exemplo, foi observado o efeito da concentração do Tm nas propriedades catodoluminescente nos filmes de BaAl₂O₄ contendo 0,25%, 0,5%, 1% e 2% de Tm. Ele observou que a intensidade CL mudou com a concentração do Tm.

Na *Tabela 4.11* podemos ver as equações da energia de solução em função da concentração dos dopantes no BaAl₂O₄ para o mecanismo de incorporação mais provável. Tais equações são obtidas substituindo as energias de formação dos defeitos e a energia da rede do BaAl₂O₄ e dos óxidos precursores nas equações que dão origem a energia de solução. De tais equações, podemos obter as energias de soluções para qualquer concentração de dopante, dentro do limite da solução ideal. Da *Tabela 4.11*, também podemos ver como a energia de solução muda com o aumento da concentração de dopante na rede do BaAl₂O₄ à 293 K. Podemos ver que a energia de solução aumenta com o aumento da concentração, o que é um comportamento esperado para uma solução qualquer.

Tabela 4.11 – Reações da energia de solução versus concentração dos dopantes terras-raras à 293K para o método de solução ideal (todos os valores em eV).

Esquemas	Funcões	1%RE ₂ O ₃	2%RE ₂ O ₃	3%RE ₂ O ₃	Máx X RE ₂ O ₃
Ce	$E_{sol} = 194,35X - 2,79$	-0,8466	1,0969	3,0404	1,4356
Pr	$E_{sol} = 194,74X - 2,79$	-0,8426	1,1048	3,0522	1,4327
Nd	$E_{sol} = 194,84X - 2,79$	-0,8416	1,1068	3,0552	1,4319
Sm	$E_{sol} = 195,06X - 2,79$	-0,8394	1,1112	3,0618	1,4303
Eu	$E_{sol} = 195,23X - 2,79$	-0,8377	1,1146	3,0669	1,4291
Gd	$E_{sol} = 195,06X - 2,79$	-0,8394	1,1112	3,0618	1,4303
Tb	$E_{sol} = 194,87X - 2,79$	-0,8413	1,1074	3,0561	1,4317
Dy	$E_{sol} = 194,89X - 2,79$	-0,8412	1,1077	3,0566	1,4316
Ho	$E_{sol} = 194,81X - 2,79$	-0,8419	1,1062	3,0543	1,4322
Er	$E_{sol} = 194,73X - 2,79$	-0,8427	1,1046	3,0519	1,4328
Tm	$E_{sol} = 194,60X - 2,79$	-0,8440	1,1020	3,0480	1,4337
Yb	$E_{sol} = 194,59X - 2,79$	-0,8441	1,1019	3,0479	1,4337
Lu	$E_{sol} = 194,56X - 2,79$	-0,8445	1,1011	3,0467	1,4340

O limite de solubilidade é obtido, por esse novo método, quando a energia de solução é zero nas equações da *Tabela 4.11*. A concentração máxima suportada pela rede do BaAl₂O₄ à 293K é ~1,43 mol% de RE₂O₃. O BaAl₂O₄ suporta mais quantidade

de Ce^{3+} (1,436 mol% de RE_2O_3) do que dos outros íons terras raras, isso por ele apresentar menor energia de solução comparado com os outros e também por ser o que menor distorção provoca na rede. Por outro lado, a máxima quantidade de Eu^{3+} introduzida no $BaAl_2O_4$ é a menor (1,429 mol% de RE_2O_3) comparada com todos os outros terras raras.

Para 1 mol % de RE_2O_3 , todas as energias de soluções são negativas, indicando que os íons terras raras são solúveis na rede do $BaAl_2O_4$. Mas para 2 mol% e 3mol% de RE_2O_3 todas as energias de solução são positivas, indicando que estas concentrações estariam acima do limite de solubilidade da matriz do $BaAl_2O_4$. Em todos os casos temos uma pequena diferença de energias entre os mecanismos de compensação de cargas, isso indica a possibilidade de ocorrer mais de um tipo de mecanismo de compensação de cargas na incorporação dos íons terras raras.

Trabalhos experimentais recentes utilizaram a concentração de dopantes menor do que a máxima (~1,43% RE_2O_3) obtida neste trabalho. Por exemplo, Jia et al. (Jia, et al., 2002) preparou amostra de $BaAl_2O_4: Ce^{3+}$ com 0,5 mol% Ce_2O_3 e para o $BaAl_2O_4: Ce^{3+}, Dy^{3+}$ com 0,5 mol% de Ce_2O_3 e 0,5 mol% de Dy_2O_3 . Peng et al. (Peng, et al., 2007) e Lou et al. (Lou, et al., 2002) prepararam amostras de $BaAl_2O_4: Eu^{3+}$ com 1,0 mol% de Eu_2O_3 . Lou et al. (Lou, et al., 2002) preparou amostras de filmes finos de $BaAl_2O_4: Tm^{3+}$ e $BaAl_2O_4: Eu^{3+}$ dopando com 1 mol% Tm_2O_3 e 1 mol% Eu_2O_3 , respectivamente. A única exceção foi para a amostra $BaAl_2O_4: Tb^{3+}$ preparada por Lou com 3 mol% Tb_2O_3 . Os resultados da Tabela 4.11 indicam que está concentração não seria aceita na matriz do $BaAl_2O_4$. Essa concentração não é solúvel na rede a 293 K, mas pode ser facilitada com o aumento da temperatura. No trabalho de Lou et al. (Lou, et al., 2002) não foi medido a concentração final das amostra, deste modo, não há nada que garanta que realmente conseguiram dopar o $BaAl_2O_4$ com 3% mol de Tb^{3+} .

4.2.5. Redução dos íons terras raras ($RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$)

O $BaAl_2O_4$ apresenta a propriedade de fosforescência de longa duração quando dopado por íons de Eu^{2+} e Dy^{3+} , e para se obter íons terras raras com a valência (2+) usualmente são usado óxidos dos íons terras raras trivalentes na preparação das amostras. Para se reduzir os íons terras raras $RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$ é necessário utilizar alguns

esquemas em particular na produção das amostras contendo óxidos de terras raras. Muitos esquemas vêm sendo usados e desenvolvidos. O esquema mais comum é usar uma mistura de gases do tipo N_2/H_2 (95%/5%), ou os gases H_2 , CO_2 ou CO como agentes redutores, durante a etapa de calcinação das amostras. Às vezes, o NH_3 ou outro vapor de metal é usado como agente redutor. Outro caminho é a irradiação das amostras contendo os íons terras raras com raios de altas energias, como luz UV ou raios X (Gong, et al.,2000). Em alguns poucos aluminatos em particular, a redução dos íons terras raras ocorre quando a amostra é calcinada em altas temperaturas, sem a necessidade de agente redutor. Por exemplo, o $BaAl_2O_4:Eu$ (Peng, et al.,2007) e o $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ (Peng, et al.,2003).

O processo de redução dos íons terras raras foi considerado em diferentes temperaturas (0 K e 293 K), nas quais a incorporação dos íons divalentes ocorre no sítio de Bário, devido à mesma valência e à similaridade entre os raios iônicos dos dopantes e do Bário. A estrutura do $BaAl_2O_4$ tem dois sítios não equivalente de Bário, Ba1 e Ba2 (Huang, et al., 1994). Deste modo, foi considerada a incorporação separadamente em ambos os sítios.

Muitos métodos são propostos e desenvolvidos para o processo de redução $RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$. Cada método é classificado de acordo com o gás usado como agente redutor. Deste modo, nove agentes redutores foram considerados, em que cada esquema um agente redutor foi utilizado. Assim, podemos verificar quais desses agentes redutores são mais eficientes no processo de redução dos íons terras raras na matriz do $BaAl_2O_4$.

Para os cálculos da energia de solução dos íons terras raras divalentes, a energia de formação de incorporação dos íons terras raras no sítio de Ba1 e de Ba2 foi calculada primeiramente, como podemos ver na *Tabela 4.12*. Como foi dito anteriormente, esse valor não pode ser usado para efeito de comparação. Deste modo, foi calculada a energia de solução, que é definida como a energia total envolvida no processo de incorporação de dopantes. Os dois métodos de cálculo de energia de solução (método de diluição infinita e método de solução ideal) foram empregados.

Tabela 4.12 – Energia de formação dos defeitos divalentes nos sítios de Bário em diferentes temperaturas (todos os valores em eV).

M _{Ba}	0K	293K	0K	293K	0K	293K
	Ce ²⁺		Pr ²⁺		Sm ²⁺	
Ba1	-1,85	-3,32	-1,77	-3,24	-1,89	-3,36
Ba2	-1,86	-3,22	-1,80	-3,16	-1,92	-3,28
	Eu ²⁺		Gd ²⁺		Yb ²⁺	
Ba1	-1,42	-2,89	-1,89	-3,36	-2,74	-3,84
Ba2	-1,43	-2,80	-1,93	-3,28	-2,66	-3,98

Outros valores necessários nos cálculos das energias de solução, em ambos os métodos, foram obtidos do texto editado por Lide (Lide, 2007) e apresentado no Apêndice C. Entre eles temos a energia de dissociação para todas as moléculas de gases envolvidos nos processos de redução (*D*), a afinidade eletrônica do oxigênio (*EA*) e a energia de ionização dos íons terras raras (*EI*).

4.2.5.1. Método de diluição infinita

Baseado no método de diluição infinita, nove mecanismos de reação foram considerados. No esquema (i) é considerada a redução dos íons terras raras sem a utilização de um agente redutor, isto é, somente na presença da atmosfera natural (ambiente aberto). Nos outros esquemas, um agente redutor é utilizado em cada caso. Tais esquemas são dados pelas reações apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Mecanismo de reação da redução dos íons terras raras pelo método de diluição infinita.

(i) – (Ar)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,25O_2(g)$
(ii) – (H ₂)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + 0,5H_2(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,5H_2O(g)$
(iii) – (CO)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + 0,5CO(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,5CO_2(g)$
(iv) – (N ₂)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + 0,25N_2(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,5NO(g)$
(v) – (HF)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + HF(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,5H_2O(g) + 0,5F_2(g)$
(vi) – (CF ₄)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + 0,5CF_4(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,5CO(g) + F_2(g)$
(vii) – (CH ₄)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + 0,5CH_4(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,5CO(g) + H_2(g)$
(viii) – (CO ₂)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + CO_2(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + CO(g) + 3/4O_2(g)$
(ix) – (H ₂ /N ₂)	$0,5RE_2O_3 + Ba_{Ba} + 0,125N_2(g) + 0,25H_2(g) \rightarrow RE_{Ba} + BaO + 0,25NO(g) + 0,25H_2O(g)$

Neste método a energia de solução E_{Sol} para a reação (i), por exemplo, é dada por:

$$E_S = E_D + E_{BaO} - 0,25D(O_2) - 0,5EA(O^{2-}) - EI(RE) - 0,5E_{M_2O_3} \quad (4.6)$$

em que E_{BaO} e $E_{RE_2O_3}$ são as energias da rede do óxido de Bário e dos terras raras, respectivamente. E_D é a energia do defeito, $EI(RE)$ é a energia de ionização dos íons terras raras, $D(O_2)$ é a energia de dissociação da molécula do oxigênio e $EA(O^{2-})$ é a soma das duas primeiras afinidade eletrônica do oxigênio. Em todos os casos, os cálculos foram feitos assumindo que o dopante ocupa o sítio de Bário. Seguindo o mesmo procedimento acima, a energia de solução é calculada para os vários agente redutores. Com as energias de solução mais prováveis em cada esquema foi possível construir os gráficos da energia de solução em função do raio iônico dos íons terras raras nas duas temperaturas. Estes dois gráficos são apresentados nas *Figuras 4.5 e 4.6*.

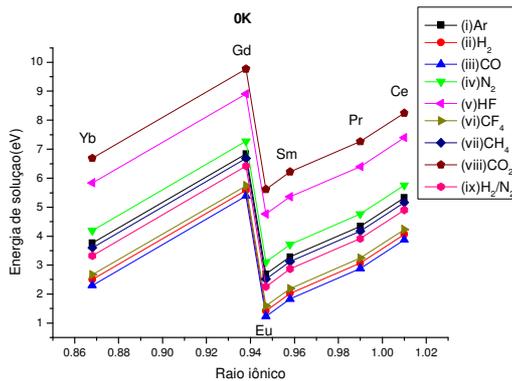


Figura 4.5 – Energia de solução para os íons divalentes em função dos raios iônicos para vários mecanismos à 0 K, método de diluição infinita.

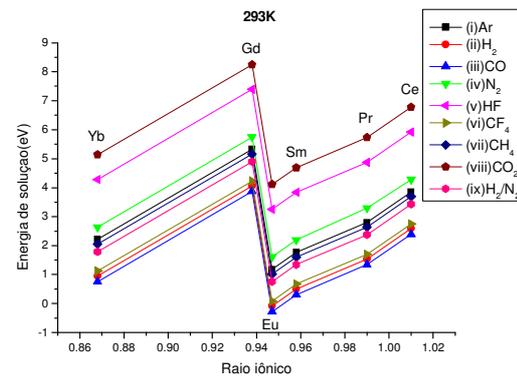


Figura 4.6 – Energia de solução para os íons divalentes em função dos raios iônicos para vários mecanismos à 293 K, método de diluição infinita.

4.2.5.2. Método de solução ideal

Neste método de solução ideal, utilizamos os mesmos agentes redutores adotados no método de diluição infinita. A única diferença está no esquema (ix). No método de diluição infinita, é considerada uma proporção de 50% de H_2 e 50% de N_2 , isso devido a não possibilidade de equilibrar o sistema na proporção desejada. Já no

método de solução ideal, é considerada uma proporção de 5% de H₂ e 95% de N₂, que é a proporção mais comumente utilizada experimentalmente, isso devido o H₂(g) ser muito inflamável. Outra diferença, entre os métodos de diluição infinita e de solução ideal, está nos cálculos das energias de solução. Na *Tabela 4.14* podemos ver os mecanismos de reação para a energia de solução para X mol % de RE₂O₃. Todas as equações em ambos os métodos seguem a mesma idéia, sendo a única diferença dada pela origem do oxigênio em cada tipo de agente redutor.

Tabela 4.14 – Mecanismos de reação da redução dos íons terras raras pelo método de solução ideal.

(i) – (Ar)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.25XO_2(g)$
(ii) – (H ₂)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.5XH_2(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.5XH_2O(g)$
(iii) – (CO)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.5XCO(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.5XCO_2(g)$
(iv) – (N ₂)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.125XN_2(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.25XNO_2(g)$
(v) – (HF)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + XHF(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.5XH_2O(g) + 0.5XF_2(g)$
(vi) – (CF ₄)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.25XCF_4(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.25XCO_2(g) + 0.5XF_2(g)$
(vii) – (CH ₄)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.5XCH_4(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.5XCO(g) + XH_2(g)$
(viii) – (CO ₂)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.5XCO_2(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.5XCO(g) + 0.5XO_2(g)$
(ix) – (H ₂ /N ₂)	$0.5XRE_2O_3 + (1-X)BaO + Al_2O_3 + 0.025XH_2(g) + 0.11875XN_2(g) \rightarrow (Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4 + 0.025XH_2O(g) + 0.00475XNO_2(g)$

Nesse método, a energia de solução E_{Sol} , para a reação (i) é dada por:

$$E_s = E[(Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4] - \{0.5XE_{lat}[RE_2O_3] + (1-X)E_{lat}[BaO] + E_{lat}[Al_2O_3] + 0.25XD(O_2) + 0.5XEA(O^{2-}) + XEI(RE)\} \quad (4.7)$$

$$e E[(Ba_{(1-X)}RE_X)Al_2O_4] = (1-X)E[BaAl_2O_4] + XE[RE_{Ba}] \quad (4.8)$$

em que $E_{lat}[BaAl_2O_4]$, $E_{lat}[RE_2O_3]$, $E_{lat}[BaO]$ e $E_{lat}[Al_2O_3]$ são as energias da rede do BaAl₂O₄, dos óxidos de terra raras, de Bário e de Alumínio, respectivamente. $E[M_{Ba}]$ é a energia de formação do defeito, $EI(RE)$ é a energia de ionização dos íons terras raras, $D(O_2)$ é a energia de dissociação da molécula de oxigênio, $EA(O^{2-})$ é a soma da primeira e segunda afinidade do oxigênio e X é a concentração molar do dopante. Seguindo o mesmo procedimento acima, a energia de solução para os outros

oitos mecanismos foram calculados. A energia de solução mais provável para 1 mol % RE_2O_3 em função dos raios iônicos dos íons terras raras a 0 K e a 293 K, são apresentadas nas *Figuras 4.7 e 4.8*, respectivamente.

Das *Figuras 4.5 à 4.8*, podemos ver que os dois métodos matêm as mesmas tendências para a incorporação dos íons. Ambos os métodos mostram que a incorporação através do esquema (iv), envolvendo CO como agente redutor, é o esquema mais provável a 0 K, e a 293 K. O esquema (ii), envolvendo H_2 , é o segundo esquema mais provável. Embora o H_2 seja um bom gás para o processo de redução, ele é muito difícil de usar por problemas de combustão. Para solucionar esse problema, o H_2 é geralmente utilizado misturado ao N_2 , sendo ainda assim muito bom para o processo de redução dos íons terras raras, mas não tão boas quanto o H_2 puro. Por outro lado, o esquema (v), envolvendo HF, e (viii), envolvendo CO_2 como agentes redutores, não são tão efetivos.

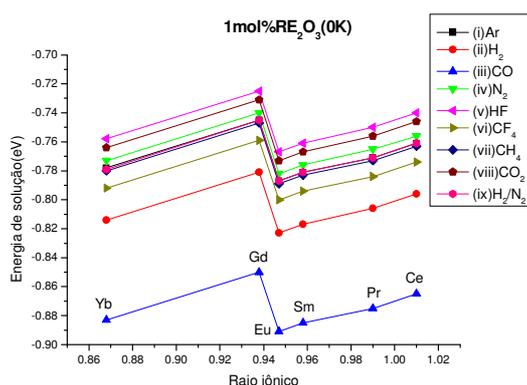


Figura 4.7 – Energia de solução para os íons divalentes em função dos raios iônicos para vários mecanismos à 0 K, método de solução ideal.

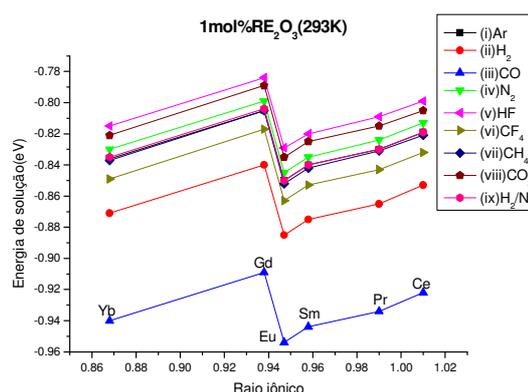


Figura 4.8 – Energia de solução para os íons divalentes em função dos raios iônicos para vários mecanismos à 293 K, método de solução ideal.

Das *Figuras 4.5 e 4.7* temos que a ordem dos agentes redutores do mais eficiente para o menos eficiente é $\text{CO} > \text{H}_2 > \text{CF}_4 > \text{CH}_4 > \text{AR} = \text{H}_2/\text{N}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{HF}$ para o método de diluição infinita, e no método de solução ideal é $\text{CO} > \text{H}_2 > \text{CF}_4 > \text{H}_2/\text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{AR} > \text{N}_2 > \text{HF} > \text{CO}_2$. As únicas diferenças entre os dois métodos são observadas para a mistura de H_2/N_2 , devido à diferença de concentração usada em cada método, e a mudança de ordem entre CO_2 e HF. Outras diferenças observadas entre os dois métodos são: (i) A energia de solução no método de solução ideal é menor do que do método de

diluição infinita; (ii) A diferença entre a energia de solução dos íons terras raras é menor no método de solução ideal e mais significativa no método de diluição infinita. Podemos ver também que a energia de solução a 293 K é menor do que a 0 K, isso devido à relaxação da rede com a temperatura.

Comparando todos os íons terras raras, a menor energia de solução é obtida para o processo de redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. A ordem de facilidade de redução dos íons terras raras seguem a seguinte ordem: $\text{Eu} > \text{Sm} > \text{Yb} > \text{Pr} > \text{Ce} > \text{Gd}$. Essa sequência segue a mesma tendência da energia de ionização desses íons.

Tabela 4.15 – Energia de solução dos íons terras raras divalentes (método de solução ideal com 1mol % RE_2O_3) (Todos os valores em eV).

		0K							
	(i)(Air)	(ii) (H ₂)	(iii) (CO)	(iv) (N ₂)	(v) (HF)	(vi) (CF ₄)	(vii) (CH ₄)	(viii) (CO ₂)	(ix)MIX
Ce									
Ba1	-0.761	-0.773	-0.809	-0.743	-0.740	-0.774	-0.763	-0.746	-0.761
Ba2	-0.761	-0.796	-0.865	-0.756	-0.740	-0.774	-0.763	-0.746	-0.761
Pr									
Ba1	-0.771	-0.806	-0.875	-0.765	-0.750	-0.783	-0.772	-0.756	-0.770
Ba2	-0.771	-0.806	-0.875	-0.765	-0.750	-0.784	-0.773	-0.756	-0.771
Sm									
Ba1	-0.781	-0.816	-0.885	-0.776	-0.760	-0.794	-0.783	-0.766	-0.781
Ba2	-0.781	-0.817	-0.885	-0.776	-0.761	-0.794	-0.783	-0.767	-0.781
Eu									
Ba1	-0.787	-0.822	-0.891	-0.782	-0.767	-0.800	-0.789	-0.773	-0.787
Ba2	-0.787	-0.823	-0.891	-0.782	-0.767	-0.800	-0.789	-0.773	-0.787
Gd									
Ba1	-0.745	-0.781	-0.849	-0.740	-0.725	-0.758	-0.747	-0.731	-0.745
Ba2	-0.746	-0.781	-0.850	-0.740	-0.725	-0.759	-0.747	-0.731	-0.746
Yb									
Ba1	-0.779	-0.814	-0.883	-0.773	-0.758	-0.792	-0.780	-0.764	-0.779
Ba2	-0.778	-0.813	-0.882	-0.773	-0.757	-0.791	-0.780	-0.763	-0.778
		293K							
	(i)(Air)	(ii) (H ₂)	(iii) (CO)	(iv) (N ₂)	(v) (HF)	(vi) (CF ₄)	(vii) (CH ₄)	(viii) (CO ₂)	(ix)MIX
Ce									
Ba1	-0.819	-0.832	-0.868	-0.802	-0.799	-0.832	-0.821	-0.805	-0.819
Ba2	-0.818	-0.853	-0.922	-0.813	-0.798	-0.831	-0.820	-0.804	-0.818
Pr									
Ba1	-0.830	-0.865	-0.934	-0.824	-0.809	-0.843	-0.831	-0.815	-0.830
Ba2	-0.829	-0.864	-0.933	-0.824	-0.808	-0.842	-0.831	-0.814	-0.829
Sm									
Ba1	-0.840	-0.875	-0.944	-0.835	-0.820	-0.853	-0.842	-0.825	-0.840
Ba2	-0.839	-0.875	-0.943	-0.834	-0.819	-0.852	-0.841	-0.825	-0.839
Eu									
Ba1	-0.850	-0.885	-0.954	-0.845	-0.829	-0.863	-0.852	-0.835	-0.850
Ba2	-0.845	-0.880	-0.949	-0.840	-0.824	-0.858	-0.847	-0.830	-0.845
Gd									
Ba1	-0.805	-0.840	-0.909	-0.799	-0.784	-0.817	-0.806	-0.790	-0.804
Ba2	-0.804	-0.839	-0.908	-0.798	-0.783	-0.817	-0.805	-0.789	-0.804
Yb									
Ba1	-0.834	-0.869	-0.938	-0.829	-0.814	-0.847	-0.836	-0.820	-0.834
Ba2	-0.836	-0.871	-0.940	-0.830	-0.815	-0.849	-0.837	-0.821	-0.835

Na *Tabela 4.15* são mostradas as energias de solução envolvidas em todos os mecanismos. Podemos ver que, quando os íons terras raras divalente são incorporados no sítio de Ba1 apresentam energias de soluções muito próximas e em alguns casos as energias são iguais a quando os íons terras raras são incorporados no sítio de Ba2. Isso é um indicativo que os íons terras raras divalente tem a possibilidade de serem substituídos em ambos os sítios de Ba não equivalentes, em ambas temperaturas. Tal fato também pode ser explicado pela distância média similar Ba1-O de 2.85Å e 2.87Å para Ba2-O. Isso significa que, se consideramos a incorporação do Eu^{2+} , teremos na matriz dois tipos de Eu^{2+} diferentes com ambientes cristalinos diferentes, o que indica que teremos dois picos de emissão devido à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} .

Alguns resultados experimentais recentes estudaram a emissão do Eu^{2+} no BaAl_2O_4 . Lou et al. (Lou, et al., 2002) observaram duas bandas de emissão em 452 e 485 nm através do espectro de fotoluminescência (PL) de filmes de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. Do espectro de emissão, Jua et al. (Jua, et al., 2000) relataram que $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ exibe dois picos dominantes em 410 e 500 nm e Peng et al. (Peng, et al., 2007) relataram que $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ exibe dois picos dominantes em 495 e 530 nm. Assim, os resultados experimentais confirmam através do surgimento de dois picos de emissão do Eu^{2+} na matriz, que o Eu^{2+} pode ser incorporado em ambos os sítios de Bário.

Peng et al. (Peng, et al., 2007) produziram o $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ em ar (sem agente redutor) e utilizando o carbono (TCRA-thermal carbon reducing atmosphere) como agente redutor. Através do espectro de emissão, mostrou-se que foi possível obter a redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ em ar (sem agente redutor), e que o espectro de emissão das amostras produzidas em ambiente redutor exibe as mesmas características do que as produzidas simplesmente em ambiente aberto, sem agente redutor, exceto pela diferença de intensidade nos espectro de emissão. As amostras que foram calcinadas com agente redutor $\text{CO}(\text{g})$ apresentaram maior intensidade no espectro de emissão do que as produzidas simplesmente sem agente redutor. Esse aumento da intensidade esta diretamente ligada ao aumento de Eu^{2+} nas amostras, provocada pela utilização do agente redutor. A utilização do agente redutor favorece a formação e estabilização dos íons Eu^{2+} . Portanto, as conclusões obtidas por Peng et al. estão totalmente de acordo com nossos resultados, que através da energia de solução, pode-se verificar que a redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ é mais favorável se as amostras forem calcinadas em ambiente redutor envolvendo o $\text{CO}(\text{g})$, do que em ambiente aberto (ar).

Usando ambos os métodos (método de diluição infinita e de solução ideal) é possível observar que o modelo para a redução dos íons terras raras no BaAl_2O_4 é dado como segue. Primeiro, o íon trivalente $\text{RE}^{3+}(\text{RE}_2\text{O}_3)$ é incorporado no BaAl_2O_4 , onde um íon Eu^{3+} substitui o Ba^{2+} . Ao mesmo tempo, um oxigênio doa um elétron que é capturado pelo RE^{3+} . Deste modo, essa troca de elétrons resulta na neutralidade do defeito RE^{3+} reduzido a RE^{2+} .

Na *Tabela 4.16*, as equações da energia de solução em função da concentração de Eu, na matriz de BaAl_2O_4 , são mostradas para os nove esquemas. Destas equações, é possível encontrar a energia de solução para qualquer quantidade de Eu. Como dito anteriormente, com esse novo método é possível encontrar o limite de solubilidade dos dopantes na matriz. Deste modo, foi calculada a energia de solução da incorporação do Eu com as seguintes concentrações: 1%, 2% e 3% de Eu_2O_3 . Com esses valores, um gráfico da energia de solução em função da concentração do Eu foi produzido, como podemos ver na *Figura 4.9*. A *Figura 4.9* indica que acima de ~1.4-1.5 mol% todas as energias de solução tornam-se positivas, indicando que a incorporação do Eu^{2+} agora tem um maior custo energético. Isso nos leva à conclusão de que o limite da solubilidade do Eu^{2+} no BaAl_2O_4 é em torno de 1,5mol%, quando é utilizado o $\text{CO}(\text{g})$ como agente redutor. O limite de solubilidade diminui quando são utilizados outros agentes redutores. Essa mesma análise pode ser estendida aos outros íons terras rara.

Tabela 4.16 – Equação das energias de solução versus a concentração do európio á 293 K.

Eu			
Esquemas	Funções	Esquemas	Funções
(i)	$E_{Sol} = 194 X - 2.79$	(vi)	$E_{Sol} = 192.7 X - 2.79$
(ii)	$E_{Sol} = 190.5 X - 2.79$	(vii)	$E_{Sol} = 193.8 X - 2.79$
(iii)	$E_{Sol} = 183.6 X - 2.79$	(viii)	$E_{Sol} = 195.5 X - 2.79$
(iv)	$E_{Sol} = 194.5 X - 2.79$	(ix)	$E_{Sol} = 194 X - 2.79$
(v)	$E_{Sol} = 196.1 X - 2.79$		

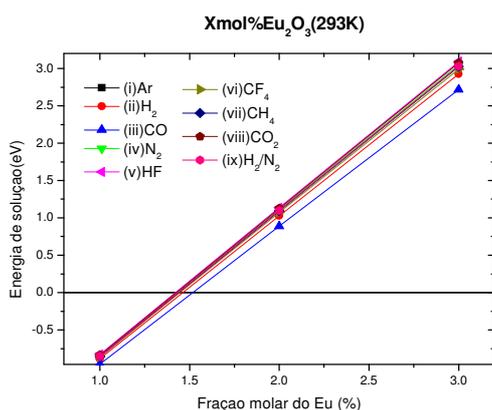


Figura 4.9 – Energia de solução dos íons divalentes em função da fração molar do Eu para vários mecanismos a 293K.

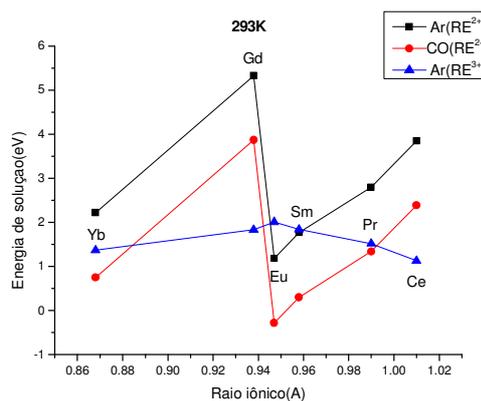


Figura 4.10 – Energia de solução em função do raio iônico para íons trivalentes e divalentes a 293K. Energias de solução obtidas através do de diluição infinita.

Os resultados obtidos até o momento, para os íons terra raras trivalente e divalente, podem ajudar a explicar alguns aspectos no mecanismo de fosforescência de longa duração no BaAl_2O_4 . Para uma melhor análise dos resultados, produzimos um gráfico dos mecanismos de incorporação mais prováveis dos íons terras raras trivalentes (linha azul da *Figura 4.10*), do esquema de redução dos íons terras raras mais prováveis (linha vermelha da *Figura 4.10*) e o esquema de redução sem agente redutor (linha preta da *Figura 4.10*). Se considerarmos a incorporação do Eu sem agente redutor, vemos que o processo menos energético é pela incorporação do Eu^{2+} . O fato da redução do Eu ser menos energético do que a incorporação do íon trivalente faz com que tenha uma maior facilidade de ter Eu na valência 2+ do que na valência 3+. Isso explica o porquê da possibilidade de se obter o Eu^{2+} na matriz do BaAl_2O_4 sem a utilização de agente redutor, fato relatado no trabalho de Peng et al. (Peng, et al.,2007).

Nos espectros de emissão para as amostras $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ obtidas por Montes et al. (Montes, et al., 2008) observa-se a presença de uma banda de emissão em torno de 520 nm, indicando a presença do íon Eu na forma reduzida (Eu^{2+}). Os autores também perceberam picos de emissão menos intensos em 588 nm e 620 nm. Essas emissões estão associadas, respectivamente, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , revelando que nem todo o Eu^{3+} sofre redução na fase de síntese, fato já verificado por (Clabau, et al., 2005). O mesmo não ocorre com o BaAl_2O_4 , e nos espectro de emissão do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ obtidas por Xing et al. (Xing, et al., 2006), Poort et al.(Poort, et al., 1995) e Peng et al. (Peng, et al., 2007) em que só a emissão referente a emissão do Eu^{2+}

foi observada. Isso é devido ao fato da incorporação do Eu^{2+} ser energeticamente mais favorável do que o Eu^{3+} na matriz do BaAl_2O_4 , como citado anteriormente e como podemos ver na *Figura 4.10*. Como o processo de redução do Eu é mais provável, significa dizer que quase todo Eu^{3+} sofre redução na etapa de síntese, deste modo, se espera ver apenas o espectro de emissão característico do Eu^{2+} , como observado experimentalmente. Isso explica também o fato de o BaAl_2O_4 dopado somente com Eu^{2+} não apresentar fosforescência de longa duração, já que o mecanismo de fosforescência de longa duração descrito por Clabau (Clabau, et al., 2005) para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ e o $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ atribui a presença do Eu^{3+} na amostra como responsável pela criação, na estrutura de níveis do material, níveis extras de energia ativados termicamente que influenciam no atraso da emissão luminescente da amostra.

4.2.6. Níveis e transições eletrônicas dos íons terras raras

Nesta etapa, as transições eletrônicas dos íons terras raras trivalentes são calculadas, em especial o Eu^{3+} e Dy^{3+} , segundo a teoria de Judd e Ofelt (Judd, 1962)(Ofelt, 1962). Primeiramente os parâmetros do campo cristalino foram calculados. O conjunto de todos os valores dos B^k_q diferentes de zero fornece uma indicação da simetria local do centro opticamente ativo, e a magnitude do B^2_0 , indica o quanto o sítio do íon luminescente é centrossimétrico. Em seguida, foram calculadas as transições envolvendo os estados eletrônicos 4f dos íons.

4.2.6.1. Íon Eu^{3+} no BaAl_2O_4

Os resultados de modelagem computacional das seções anteriores nos permitem identificar as posições relaxadas tanto do Eu como dos seus primeiros vizinhos para a configuração de menor energia de solução. Da seção 4.2.4, podemos ver que as configurações ($\text{Eu}_{\text{Ba1}} - \text{Eu}_{\text{Ba1}} - \text{O}_i$) e ($\text{Eu}_{\text{Ba2}} - \text{Eu}_{\text{Ba2}} - \text{O}_i$), apresentam, na temperatura ambiente, energias de soluções de 2,32 e 2,01 eV, respectivamente. Devido a pequena diferença entre as energias de solução entre os dois tipos de mecanismos, é possível afirmar que o Eu^{3+} pode ser encontrado em ambos os sítios de Ba na matriz do BaAl_2O_4 .

Sendo assim, os parâmetros de campo cristalino (B^k_q) e, portanto, os níveis eletrônicos 4f e as transições 4f-4f devem ser calculados para os dois casos.

Na *Tabela 4.17*, podemos ver os parâmetros do campo cristalino (B^k_q) obtidos do Eu^{3+} no sítio do Ba1 e Ba2. Os valores dos B^k_q obtidos em ambos os sítios são todos diferentes de zero, indicando que a simetria local é baixa em ambos os casos, e é uma indicação que a simetria dos sítios apresenta uma operação de simetria C_1 . A baixa simetria é causada pela larga deformação quando da incorporação do íon de Eu na matriz de BaAl_2O_4 e pela presença do defeito de compensação de carga, neste caso, um íon de oxigênio intersticial. Tal deformação pode ser justificada em termos do pequeno volume do poliedro formado pelos íons de Eu e seus primeiro vizinhos. No BaAl_2O_4 , há um menor volume do poliedro comparado com outros aluminatos. O volume do poliedro formado pelo Eu e seus primeiros vizinho (Eu-O) é de $40,72 \text{ \AA}^3$ no BaAl_2O_4 , enquanto que no $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (Park et al., 1996), por exemplo, o volume do poliedro formado pelo Eu-O é $50,54 \text{ \AA}^3$, com uma simetria local de D_{2h} do Eu. Sendo assim, uma rede mais compacta contribui para diminuir a simetria do ambiente local do sítio.

Tabela 4.17 – Parâmetros do campo cristalino para o Eu no sítio de Ba1 (Eu1) e no sítio de Ba2 (Eu2).

B^k_q	Sítio do Eu1	Sítio do Eu2	B^k_q	Sítio do Eu1	Sítio do Eu2
B^2_0	38	-883	B^6_0	-101	-280
B^2_1	344	71	B^6_1	-121	-17
B^2_2	27	-42	B^6_2	67	3
B^4_0	-336	-15	B^6_3	-294	-181
B^4_1	3	1	B^6_4	-175	-18
B^4_2	-100	-37	B^6_5	-4	25
B^4_3	-458	-449	B^6_6	-30	-175
B^4_4	-51	1			

Outra informação interessante, que podemos tirar dos parâmetros do campo cristalino, é de acordo com a ordem do valor dos B^2_0 . Neste caso, podemos ver que o Eu1 tem um maior valor do B^2_0 do que o Eu2. Esta informação pode dar um indício que a intensidade de emissão referente ao Eu1, que esta localizada no sítio de Ba1, pode ser mais intensa do que de referente ao Eu2 (Jackson et al., 2005).

Com os B^k_q obtidos da *Tabela 4.17*, foram calculadas as transições eletrônicas do Eu^{3+} quando incorporado nos dois sítios não equivalente do Ba. Esses resultados serem apresentados no momento conveniente na discussão, no capítulo seguinte.

4.2.6.2. Íon Dy^{3+} no $BaAl_2O_4$

No caso da incorporação do Dy^{3+} , os resultados de modelagem mostraram que (ver seção 4.2.4), a 0 K, o Dy^{3+} apresenta menor energia quando incorporado no sítio de Ba^{2+} . Já a temperatura ambiente, o defeito mais estável é a substituição no sítio de Al^{3+} . O fato é que não pode ser desprezada a possibilidade de o Dy^{3+} também ser incorporado no sítio de Ba^{2+} , em temperatura ambiente. Isso devido à pequena diferença ($\Delta E=0,7$ eV) entre as energias de soluções para esses dois mecanismos. Deste modo, foram calculados os parâmetros do campo cristalino para a substituição do Dy em ambos os sítios.

Como observado no caso do Eu^{3+} , os B^k_q obtidos para o Dy^{3+} em ambos os sítios também são todos diferentes de zero, como vemos na *Tabela 4.18*. Isso mostra que mesmo o Dy^{3+} (0,912 Å) que tem menor raio iônico do que Eu^{3+} (0,947 Å) causa uma grande deformação da rede em ambos os sítios e geram uma baixa simetria local. Essa larga deformação é confirmada experimentalmente por medidas de EXAFS, que serão apresentadas na seção 5.2.

Tabela 4.18 – Parâmetros do campo cristalino do Dy^{3+} nos sítios de Al^{3+} e Ba^{2+} .

B^k_q	Sítio do Al2	Sítio do Ba2	B^k_q	Sítio do Al2	Sítio do Ba2
B^2_0	-271,6	96,2	B^6_0	307,3	-134,7
B^2_1	-171,6	379,0	B^6_1	629,5	-138,5
B^2_2	81,4	122,8	B^6_2	-222,5	97,2
B^4_0	872,7	-415,8	B^6_3	382,3	-355,4
B^4_1	539,2	0,3	B^6_4	531,5	-181,6
B^4_2	458,0	-159,7	B^6_5	-167,8	28,7
B^4_3	-660,3	-568,1	B^6_6	732,4	-24,7
B^4_4	-228,4	-51,4			

Com os B^k_q obtidos acima e utilizando a metodologia descrita na seção 3.2, os níveis de energia do íon do Dy^{3+} ocupando o sítio de Al ou Ba, foram calculados e apresentados na *Tabela 4.19*. Depois de determinado os níveis de energia, foi possível calcular todas as transições permitidas. Como o íon do Dy^{3+} exibiu baixa simetria em ambos os sítios, como mostrado através dos valores dos B^k_q , todas as transições são permitidas por mecanismo de dipolo elétrico, como podemos ver na *Figura 4.11*.

Tabela 4.19 – Níveis de energias do Dy^{3+} no $BaAl_2O_4$.

${}^6H_{15/2}(cm^{-1})$		${}^6H_{13/2}(cm^{-1})$		${}^6H_{11/2}(cm^{-1})$		${}^6H_{9/2}(cm^{-1})$		${}^4F_{9/2}(cm^{-1})$	
Al2	Ba2	Al2	Ba2	Al2	Ba2	Al2	Ba2	Al2	Ba2
0,0	0,0	2463,9	2480,7	4176,0	4323,0	5493,4	5721,8	18795,4	19193,4
75,2	229,8	2515,3	2694,3	4249,5	4441,7	5520,2	5799,1	18842,0	19252,9
132,6	433,7	2541,8	2836,8	4290,5	4556,0	5635,0	5911,6	18937,5	19266,6
180,8	542,4	2613,6	2925,8	4344,0	4636,2	5716,0	5997,2	18952,3	19311,1
217,9	657,8	2671,8	2991,7	4385,9	4731,5	5759,4	6188,1	19307,9	19404,9
405,7	745,0	2706,9	3075,1	4421,6	4883,8				
470,3	788,0	2735,4	3186,1						
508,9	891,4								

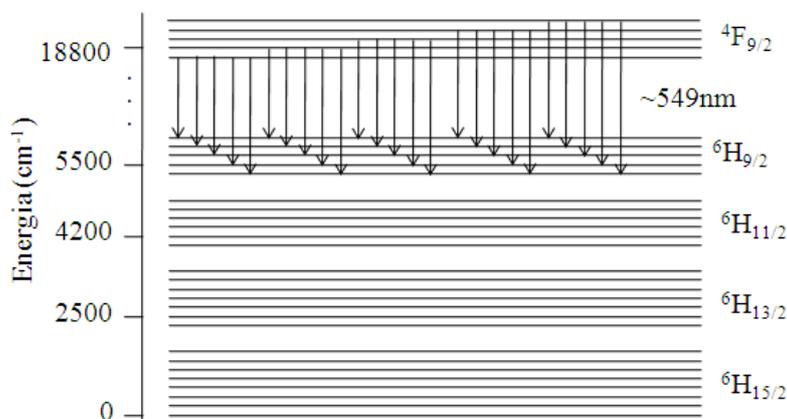


Figura 4.11 – Mecanismo de emissão do $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$.

Na *Tabela 4.20* são mostradas todas as transições permitidas quando o Dy^{3+} é substituído no sítio de Al^{3+} e no sítio de Ba^{2+} . A diferença entre as energias de transição do Dy^{3+} no sítio Al^{3+} e Ba^{2+} não é maior que 3 nm. Na transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, por exemplo, a diferença de algumas energias de transição quando do Dy^{3+} esta em sítios diferentes é menor que 0,2 nm. Essa pequena diferença pode reforçar a idéia obtida a partir da modelagem computacional, de que o Dy^{3+} pode ser incorporado em dois sítios. Esta questão será analisada com mais detalhes quando comparado com os resultados de EXAFS, na discussão deste trabalho na seção 5.2.

São permitidas 40 e 35 transições devido às transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, respectivamente. O desdobramento total das energias de transição quando o Dy^{3+} é substituído no sítio de Al^{3+} é de 29 nm em ambas as transições (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) enquanto que quando o Dy^{3+} é substituído no sítio de Ba^{2+} este

desdobramento é de 31,1 e 33,8 nm para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, respectivamente.

Tabela 4.20 – Todas as possíveis transições do íon Dy^{3+} no $BaAl_2O_4$.

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$		${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$		${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$		${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	
Al2	Ba2	Al2	Ba2	Al2	Ba2	Al2	Ba2
517,9	515,3	593,7	590,9	660,9	663,0	723,8	730,8
519,9	517,8	595,5	594,2	664,1	667,2	725,2	734,9
521,5	519,0	596,4	595,7	665,9	668,3	731,3	735,8
522,8	519,4	599,0	596,2	668,3	669,2	735,7	738,2
523,8	521,0	601,1	598,3	670,2	669,8	738,0	739,0
527,6	521,5	602,4	598,4	671,8	672,5	743,0	740,0
528,1	524,1	603,4	601,8	676,8	672,5	743,8	741,1
529,0	525,3	606,5	603,4	677,4	673,5	744,4	742,3
529,7	525,7	607,0	603,6	680,1	674,5	745,3	742,5
530,2	527,1	608,4	603,9	680,8	675,2	749,1	743,2
530,7	527,3	608,9	606,1	681,8	677,1	750,6	745,8
530,9	529,7	609,4	606,8	682,0	677,7	750,9	746,3
531,4	530,2	609,9	607,0	682,7	677,9	751,7	746,5
531,8	531,0	610,6	608,7	684,0	679,8	751,7	749,5
531,9	531,1	612,0	609,2	684,5	680,4	751,7	751,0
532,0	531,4	612,3	609,3	685,2	681,4	753,2	752,9
532,7	532,8	612,5	610,3	685,3	681,5	755,5	754,3
532,9	533,4	612,6	611,4	686,5	683,2	756,3	756,6
533,1	534,1	613,5	612,0	687,2	683,5	757,9	757,7
533,8	534,5	614,2	612,4	687,2	684,1	758,8	748,7
534,2	535,9	614,2	612,5	687,5	685,9	759,8	753,6
534,2	536,1	614,8	612,8	688,2	686,9	761,8	762,0
534,5	536,2	615,2	614,4	688,9	688,0	764,3	764,6
535,8	537,1	615,6	614,7	689,4	688,6	764,5	765,4
535,9	537,4	616,1	615,0	689,8	688,7	767,1	768,9
536,9	537,8	616,2	615,9	691,7	691,5		
537,2	538,6	616,6	616,6	692,0	693,1		
538,3	539,5	617,2	617,2	693,5	695,3		
539,2	539,9	618,0	617,6	694,0	695,9		
539,6	539,9	618,4	618,1	695,7	698,8		
541,1	540,1	619,8	620,2				
541,5	540,3	620,2	620,4				
542,2	541,2	620,9	621,9				
542,4	541,6	621,6	622,4				
542,6	542,1	622,7	624,7				
543,8	542,9						
544,3	543,3						
545,5	544,2						
545,7	544,6						
546,9	546,4						

Nas transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, é observado um total de 30 e 25 emissões, respectivamente. Essas transições exibem um desdobramento total maior do que as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2;15/2}$. O desdobramento, quando o Dy^{3+} é substituído no sítio de Al^{3+} , é 34,8 e 43,3 nm e , quando o Dy^{3+} é substituído no sítio de Ba^{2+} , é 35,8 e

38,1 nm atribuído a transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2;9/2}$, respectivamente. Os valores relativamente grandes dos desdobramentos das transições de energias podem explicar um possível alargamento das linhas nos espectro de emissão experimental. Essas informações serão discutidas na próxima seção.

4.2.7. Energia de superfície e morfologia

Quando o tamanho da partícula atinge uma escala nanométrica, a estrutura atômica e o campo cristalino em torno do íon dopante podem ser alterados devido ao aumento da área superficial, resultando na mudança nos espectros de emissão. O percentual de íon dopante na superfície do material também aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Por isso, é realizada uma descrição atomística dos sítios da superfície e morfologia dos aluminatos de Bário puro.

Nesta parte do trabalho, 24 tipos diferentes de superfícies com valores pequenos para o índice de Miller foram simuladas para a fase $P6_3$ do $BaAl_2O_4$. Superfícies com índices de Miller negativos foram considerado devido à formação de momentos de dipolos ao longo da direção c , atribuído a característica ferroelétrica do $BaAl_2O_4$ ($P6_3$) (Huang et al., 1994).

A Tabela 4.21 mostra as distâncias interplanares, energia de ligação e a energia de superfície antes e após a relaxação da superfície, a fração de área superficial que é observada na morfologia, a terminação dos íons na superfície e a média de íons na superfície. Podemos ver que a superfície (001) apresenta menor energia de superfície, com $1,92 \text{ Jm}^{-2}$ antes e $1,33 \text{ Jm}^{-2}$ depois da relaxação. Essa superfície é terminada por ions de Al. A superfície (001) consiste de Alumínios de coordenação 3 devido a perda de uma ligação com o oxigênio. Os Alumínios são relaxados para dentro da superfície por aproximadamente $0,23 \text{ \AA}$, sem relaxação lateral aparente. A superfície (011) tem uma energia de superfície de $1,36 \text{ Jm}^{-2}$. Essa superfície é terminada por Oxigênios com uma média de $3,2 \text{ atom/nm}^2$. A energia de relaxação de $3,64 \text{ Jm}^{-2}$ é alta para essa superfície. O Oxigênio é relaxado para fora da superfície por aproximadamente $0,05 \text{ \AA}$.

A superfície (100) exibiu uma energia de superfície de magnitude de $1,50 \text{ Jm}^{-2}$. Dois tipos de ions estão presentes nesta superfície: Alumínio e Oxigênio. O Al tem coordenação 3 antes e depois da relaxação. Essa superfície revela uma relaxação

pequena com uma energia de $0,80 \text{ Jm}^{-2}$. A superfície $(00\bar{1})$ também exibiu uma energia de superfície de $1,50 \text{ Jm}^{-2}$, mas é terminada por Oxigênio e Bário com uma média de $3,2 \text{ átomos/nm}^2$. O Bário é relaxado para fora da superfície por aproximadamente $0,01 \text{ \AA}$ e o Oxigênio por $0,09 \text{ \AA}$. A superfície $(0\bar{1}\bar{1})$ tem uma energia de superfície de $1,57 \text{ Jm}^{-2}$. Ela é terminada por ions de Oxigênio com uma média de $3,5 \text{ átomos/nm}^2$. Uma larga relaxação é observada; em torno de $3,43 \text{ Jm}^{-2}$. O Oxigênio é relaxado para fora da superfície por aproximadamente $0,04 \text{ \AA}$.

Tabela 4.21 – Energias de superfícies não relaxada e relaxada do BaAl_2O_4 .

Índices	$d_{hkl}(\text{\AA})$	Energia de ligação (eV)	Energia de Surf. relax (Jm^{-2})	Energ. de Surf. não-relax. (Jm^{-2})	Área da Surf. Na morf.	Terminações	densidade superficial (átomos/n 2)
(001)	8.79	-0.21	1.33	1.92	3.3%	Al-Al-Al-Al	4.1
(011)	6.31	-0.73	1.36	5.00	17.8%	O-O	1.7
(012)	3.95	-1.01	1.78	5.28	0%	O-O-O-O	1.8
(021)	4.02	-0.77	1.85	3.36	0%	O-O	0.9
(100)	9.05	-0.24	1.50	2.36	36.8%	Al-Al-O-O-Al-Al-O-O	8.6
(110)	5.22	-0.65	1.78	3.78	0%	O-O-O-O-O-O-O-O	5.0
(111)	4.49	-0.99	1.58	5.48	0%	O-O-O-O-O-O	3.2
(112)	3.36	-1.43	2.05	5.13	0%	O-O-O-O	1.6
(120)	3.42	-0.95	1.71	3.69	0%	Ba-Ba	0.8
(121)	3.19	-1.19	1.78	5.17	0%	O-O	0.7
(122)	2.70	-1.73	2.59	5.41	0%	O-O-O-O-O-O	1.9
(210)	3.42	-0.96	1.67	3.76	3.1%	Ba-Ba	0.8
(211)	3.19	-1.43	1.48	5.05	8.8%	O-O-O	1.1
(221)	2.50	-1.14	2.76	4.70	0%	Al-Al	0.6
$(00\bar{1})$	8.79	-0.21	1.50	1.92	4.9%	O-O-O-O-O-O-O-O Ba-Ba-Ba-Ba-O-O	12.4
$(0\bar{1}\bar{1})$	6.31	-0.73	1.57	5.00	23.5%	O-O-O-O	3.5
$(0\bar{1}\bar{2})$	3.95	-1.01	1.94	4.50	0%	Al	0.4
$(0\bar{2}\bar{1})$	4.02	-0.77	1.82	3.36	0%	O-O-O-O	1.9
$(1\bar{1}\bar{1})$	4.49	-0.99	2.61	5.27	0%	O-O-O-O-O-O-O-O O-O	4.2
$(1\bar{1}\bar{2})$	3.36	-1.43	1.68	5.13	0%	Al	0.3
$(1\bar{2}\bar{1})$	3.19	-1.19	1.76	5.17	1.8%	O-O	0.7
$(2\bar{1}\bar{1})$	2.50	-1.43	1.95	4.97	0%	O-O-O	1.1
$(\bar{1}\bar{2}\bar{2})$	2.70	-1.73	2.69	5.42	0%	O-O	0.6
$(\bar{2}\bar{2}\bar{1})$	3.19	-1.14	2.19	4.70	0%	O-O-O	0.9

Todas as outras superfícies têm energias de superfícies maiores do que as últimas superfícies citadas anteriormente, variando entre $1,48$ e $2,76 \text{ Jm}^{-2}$. Essas

superfícies são terminadas por íons de Oxigênio ou terminadas por uma mistura de íons de Alumínio e Oxigênio, exceto nas superfícies (120) e (210), que são terminadas por íons de Bário.

A energia de superfície relaxada é inferior à energia de superfície não relaxada em todas as superfícies, isso mostra que a relaxação da superfície é muito importante para a estabilidade e o equilíbrio da superfície e, conseqüentemente, a morfologia do material. Os resultados das superfícies relaxadas não alteram a ordem de estabilidade em comparação com a ordem antes da minimização. As diferentes superfícies podem ser ordenadas de acordo com a energia de superfície. Em ordem decrescente, teremos:

$$(001) < (011) < (211) < (100) \approx (00\bar{1}) < (0\bar{1}\bar{1}) < (111) < (210) < (01\bar{2}) < (120) < (12\bar{1}) < (110) \approx (012) \approx (121) < (02\bar{1}) < (021) < (0\bar{1}\bar{2}) < (21\bar{1}) < (112) < (\bar{2}\bar{2}\bar{1}) < (122) < (01\bar{1}) < (\bar{1}\bar{2}\bar{2}) < (221)$$

A energia de ligação das superfícies (001) e (100) é menor se comparada com todas as outras superfícies. Isso indica que os íons próximos a essas superfícies são fracamente ligados. Assim, a taxa de crescimento das superfícies do BaAl_2O_4 deve ser preferencial para as superfícies (001) e (100) e suas superfícies simetricamente equivalentes.

A morfologia da partícula construída a partir das energias de superfície relaxada é mostrada na *Figura 4.12*. Esta morfologia é dominada pelas superfícies {011} e {100} com área superficial de 17.8% e 36.8%, respectivamente. A superfície {0 $\bar{1}\bar{1}$ } também é muito importante na morfologia com uma área superficial de 23.5%. Para todas as outras superfícies, a influência da morfologia é menor que 9%. Apesar da superfície (001) ser a mais estável de todas, ela contribui com apenas 3,3% da área de superfície na morfologia. Esta morfologia é dominada pelo conjunto de superfícies com menor número do índice de Miller.

Os resultados mostram que 51,9 % das superfícies relaxadas são terminadas somente por íons de Oxigênio, seguido por 40,1 % terminadas por uma camada formada somente por íons de Alumínio e de Oxigênio e 8,0 % terminadas por uma camada formada de íons Bário e Oxigênio.

A morfologia das partículas construídas a partir das energias de ligação e da energia da superfície não relaxada é mostrada nas *Figuras 4.13 e 4.14*, respectivamente. A morfologia da partícula considerando as energias das superfícies relaxadas é muito diferente em relação às obtidas da superfície não relaxada, indicando a importância do relaxamento da superfície sobre a morfologia prevista para as partículas.

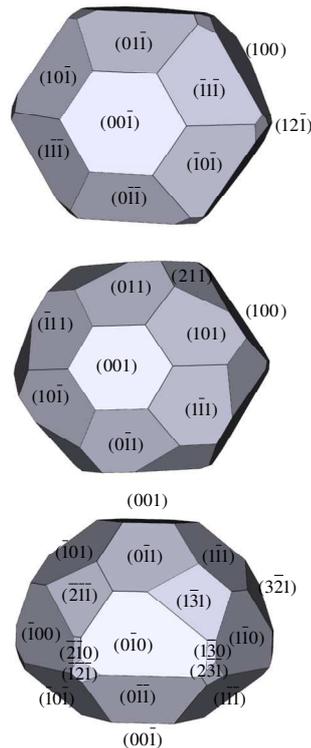


Figura 4.12 – Morfologia da partícula previsto com a relaxação das superfícies em diferentes ângulos de visão.

Fica evidente ainda que as morfologias obtidas a partir da energia de ligação e da energia das superfícies não relaxadas são iguais (ver *Figuras 4.13 e 4.14*). A morfologia obtida usando energia de ligação é hexagonal, bastante similar a forma das fibras obtidas por Ryu et al. (Ryu et al., 2009); mostrado na *Figura 4.15*. A formação das fibras é atribuída à taxa de crescimento maior das famílias de superfícies $\{100\}$, fazendo a fibra crescerem em uma direção perpendicular à superfície (001) .

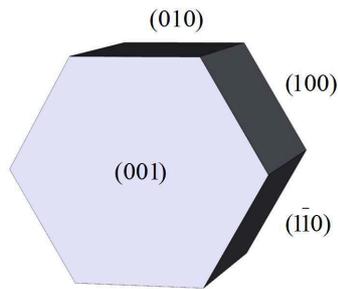


Figura 4.13 – Morfologia da partícula obtida a partir das energias de ligação.

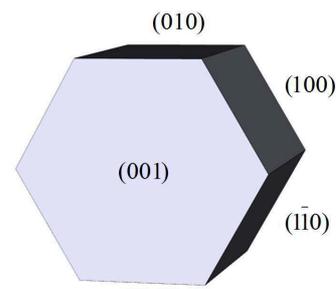


Figura 4.14 – Morfologia da partícula obtida a partir das energias das sup. não relaxadas.

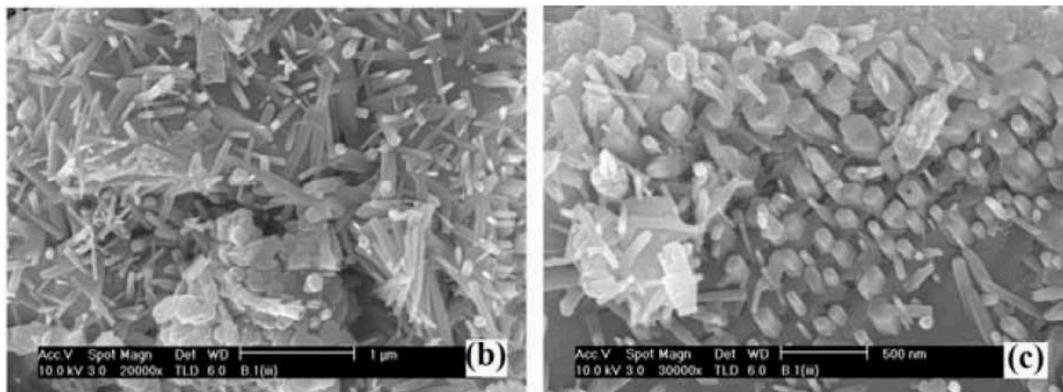


Figura 4.15 – Microscopia de varredura (MEV) obtidas para fibras do $BaAl_2O_4$ por Ryu (Ryu et al., 2009).

O estudo de catalisadores de $BaAl_2O_4$ relatado por Lin et al. (Lin et al., 2009) mostra que os nitratos formados a partir da absorção de NO_x e $C(O)$ intermediários a partir da oxidação da fuligem são os precursores chave no processo de redução entre o NO_x e a fuligem, sobre as superfícies do $BaAl_2O_4$. A formação de nitratos ocorre principalmente pela ligação do NO_2 e NO com os íons Ba localizados na superfície do $BaAl_2O_4$. O nitrito linear e o nitrito binário podem ser formados pela absorção de NO_2 por um íon de Ba ou por dois sítios de Ba, respectivamente. Ambos os nitritos podem ser formados pela absorção dos íons de O e Ba da superfície do $BaAl_2O_4$ e pela combinação do oxigênio terminal do nitrito linear com um íon adjacente de Ba. Estas reações são possíveis nas superfícies $(00\bar{1})$ e (210) , que são terminadas por íons de Ba. Na Figura 4.16 é mostrada a profundidade dos íons de Ba em todas as superfícies que participam na definição da morfologia da partícula no equilíbrio termodinâmico. Pode ser visto que, apenas as superfícies $(00\bar{1})$ e (210) são terminadas por íons de bário e que, nas demais superfícies, os primeiros íons de Bário estão localizados em profundidade de que variam entre 0,2 e 3,0 Å. Portanto, os resultados sugerem uma possibilidade de

aumentar a eficiência do catalisador do BaAl_2O_4 aumentando o número de Bário nas superfícies. Nas superfícies $(00\bar{1})$ e (210) há uma densidade superficial de 12,4 e 0,8 átomos/ nm^2 , respectivamente (ver tabela 4.19). A eficiência poderia ser aumentada se a morfologia da partícula tivesse uma maior contribuição das superfícies (211) e $(00\bar{1})$. Os resultados experimentais mostram que as partículas de BaAl_2O_4 tem diferentes formas, dependendo das técnicas utilizadas e da condição de síntese das nanopartículas. Assim, os resultados sugerem que a adição de condições modificadoras durante a síntese, que alterem a participação das superfícies (211) e $(00\bar{1})$ na morfologia final devem produzir como consequência um aumento de eficiência na ação catalítica.

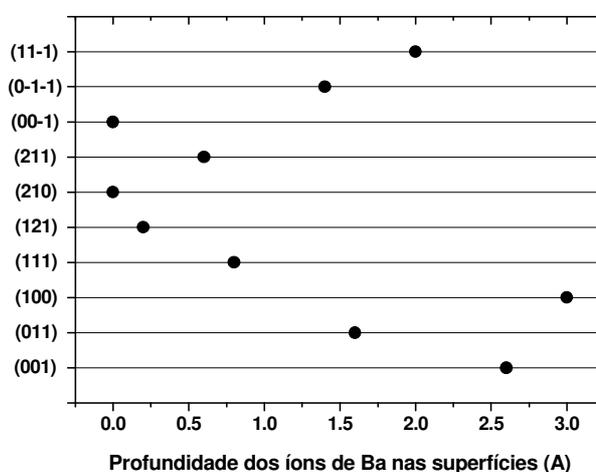
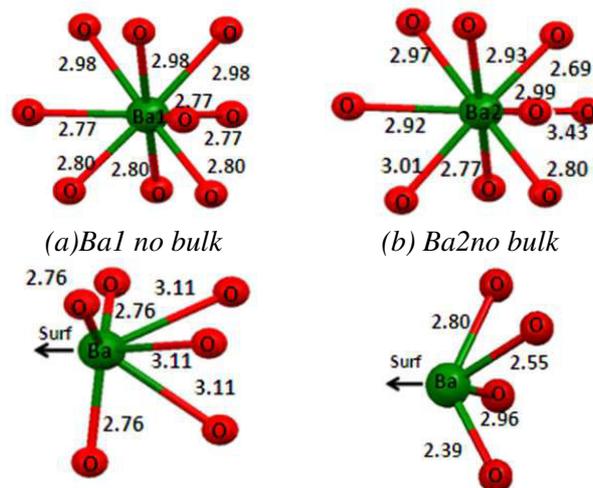


Figura 4.16 – A profundidade dos íons de Ba em todas as superfícies.

Os nanomateriais possuem uma razão área de superfície/volume maior do que materiais na escala micrométrica. O aumento da superfície contribui para o aumento da porcentagem de íons dopantes sobre a superfície das partículas. Em geral, a simetria e o número de coordenação dos sítios da superfície são diferentes dos localizados no *Bulk* (Xing et al., 2006). Se a incorporação de íons dopantes na superfície é possível, uma grande mudança de simetria ocorre. Essa mudança é muito importante quando o dopante é um íon terra rara. Nos íons de Eu, por exemplo, as transições são hipersensíveis a mudanças na simetria e o campo cristalino (Guanghuan et al., 2010)(Cascales et al., 2008). Como resultado, eles exibem deslocamentos das bandas de absorção, bem como na separação das bandas e variação da intensidade de emissão (Brito et al., 1998). Portanto, é muito importante analisar a mudança na simetria dos íons de terras raras localizados na superfície.



(a) Ba1 no bulk (b) Ba2 no bulk
(c) Ba na superfície (00 $\bar{1}$) (d) Ba na superfície (210)

Figura 4.17 – Íons de Ba e os primeiros oxigênios vizinhos no bulk: ((a) Ba1 and (b) Ba2); e na superfícies: ((c)(00-1) e (d)(210)).

O resultados de simulação realizados no *Bulk* do BaAl_2O_4 , mostrados nas seções 4.2.4 e 4.2.5, revelam que Eu^{3+} e Eu^{2+} podem ser incorporados nos sítios do Ba. Se a incorporação do Eu na superfície em sítios de Ba for favorável, grandes mudanças na simetria dos íons de Eu ocorrerá e, conseqüentemente, uma mudança no desdobramento das linhas de emissão. Esta diferença é devido as mudanças na coordenação e simetria dos íons Ba localizados na superfície. Na *Figura 4.17*, podemos ver os íons de Ba e seus primeiros vizinhos ligante no *Bulk* e na superfície. No *Bulk* do material, dois íons de Ba não equivalentes são observado, Ba1 (*Figura 4.17 (a)*) e Ba2 (*Figura 4.17 (b)*) com número de coordenação nove (Huang et al., 1994). Na superfície (00 $\bar{1}$) e (210), que são as únicas superfícies terminadas por íons bário e que aparecem na morfologia, o número de coordenação é seis e quatro, respectivamente, devido ao número de ligações quebradas na superfície. Deste modo, em nanomateriais haverá uma contribuição no aumento do número de sítios de Ba com baixa simetria. Se os íons de Eu também tem a possibilidade de serem substituídos nestes sítios das superfícies como no *Bulk*, é possível que a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ aumente em nanomateriais devido à sensibilidade desta transição com a simetria íon Eu^{3+} . A baixa simetria do Eu^{3+} na superfície do BaAl_2O_4 pode ser ainda maior do que a observada na *Figura 4.17 (c)* e *(d)*, uma vez que, neste caso, será considerada a influência de compensação de carga necessária para a neutralização das cargas quando o Eu^{3+} é incorporado na matriz. Portanto, para o melhor entendimento da superfície do BaAl_2O_4 dopado, será

interessante estudar a segregação dos íons de terras raras em superfícies livres. Este estudo será feito em trabalhos futuros.

O uso de um agente redutor usado na redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ no BaAl_2O_4 , geralmente tem influência na morfologia da partícula. O estudo da morfologia realizado por Zhang et al. (Zhang et al., 2007) mostra que as amostras BaAl_2O_4 preparados em atmosfera aberta tem uma forma de partículas relativamente regular e quando a amostra é calcinada em atmosfera reduzida de H_2 , a morfologia alterada. Esse relatou que, quando a amostra é calcinada em atmosfera reduzida, o dano é gerado na superfície devido à reação dos oxigênios com H_2 e, conseqüentemente, formarem vacâncias de oxigênio na superfície. A reação de H_2 com oxigênio da superfície estão diretamente ligados com a redução da Eu. Assim, também se espera que a morfologia do Eu dopado em BaAl_2O_4 calcinado em atmosfera redutora apresente uma mudança com a morfologia. Isso porque 92 % da morfologia da partícula, quando a superfície é relaxada, são terminadas por íons de oxigênio. A superfície (001), não deve ser muito danificada no processo de redução, já que ela é terminada por íons de alumínio apenas. Por outro lado, a segunda (011) e terceira (100) superfícies mais estáveis, apresentam uma grande área de superfície e são terminadas por oxigênios. Assim, essas duas superfícies citadas são possivelmente as superfícies mais afetadas no processo de redução.

4.3. Parte experimental

4.3.1. Introdução

Nesta etapa do trabalho serão apresentados os resultados experimentais, isto é, a produção e caracterização do BaAl_2O_4 . A atividade inicial foi a produção de nanopós de BaAl_2O_4 utilizando a rota Sol-gel protéica, conforme apresentado na seção 3.4 da metodologia. Algumas técnicas, como a análise de DTG/TA e de difração de raios X, foram utilizadas para obter a melhor condição de síntese (tempo/temperatura) e a microscopia eletrônica (TEM e MEV) para obter o tamanho e morfologia da partícula.

Depois da produção, são apresentados neste capítulo os resultados da caracterização das amostras dopadas utilizando várias técnicas espectroscópicas tais como: Fotoluminescência, XANES, EXAFS, XEOL. As amostras de BaAl_2O_4 foram dopadas com Eu^{3+} , Dy^{3+} e Ce^{3+} separadamente, e os resultados são apresentados em sub-tópicos deste capítulo.

4.3.2. *Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)*

A análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas no estágio inicial de produção dos nanopós com o objetivo de auxiliar na escolha das melhores condições de síntese de forma há minimizar o tempo e a temperatura para se obter a fase cristalina desejada.

As análises térmicas de DTA/TG foram realizadas com os xerogéis produzidos a partir dos nitratos de bário e alumínio. As medidas foram realizadas da temperatura ambiente até 1100 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/mim, em uma atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min..

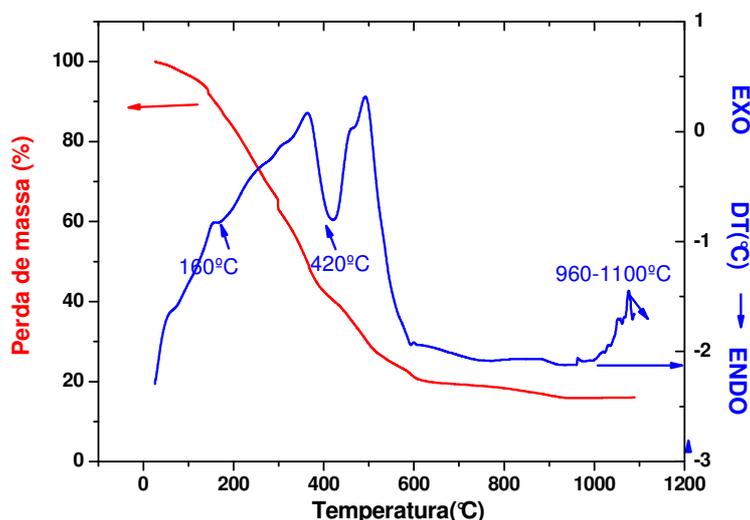


Figura 4.18 – Curvas de DTA/TG do xerogel de $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 4.18 mostra as curvas de DTA/TG do xerogel. Essas curvas mostram três importantes eventos térmicos. O primeiro é devido a um pequeno pico endotérmico

a 160 °C que pode está associado à perda de água ainda existente no xerogel proveniente da água de coco e/ou absorvida do ambiente. O segundo evento é formado por um grande pico endotérmico a 420 °C seguido por uma grande perda de massa resultante da dessorção da umidade absorvida e a degradação da parte orgânica do xerogel. O último evento, associado à presença de um largo pico exotérmico entre 960 °C e 1100 °C junto com uma perda de massa, pode ser atribuído a formação inicial da fase cristalina do BaAl₂O₄.

Já que as medidas de DTA/TG indicam um estágio inicial de formação do material em torno de 900 °C, esta temperatura foi à primeira adotada para a calcinação. Já o primeiro tempo de calcinação foi obtido baseado em informação da literatura sobre outros aluminatos também produzidos pela mesma rota de síntese.

4.3.3. Difratomia de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi utilizada na identificação de possíveis fases indesejadas e nas análises da fase cristalina desejada nas diferentes condições de sínteses testadas.

Os primeiros testes de tempo de calcinação usados neste trabalho foram baseados nos resultados obtidos por Montes et al. (Montes, 2009), em que foi produzido o SrAl₂O₄ utilizando a mesma rota de síntese. Deste modo, levando em conta as informações obtidas na literatura e das análises de DTA/TG, apresentadas no item anterior, alguns tempos e temperaturas foram testados e analisados por DRX.

Na *Figura 4.19* é mostrado a difratometria de raios X das amostras calcinadas a 900, 1100 e 1200 °C por 2 horas e 1100 °C por 3 horas. Comparando os difratogramas com o padrão do BaAl₂O₄ (P6₃) (Huang et al., 1994) podemos ver que quando a amostra é calcinada a 900°C por 2 horas é observada a presença de dois picos a 28 ° e 42° característico da fase BaAl₁₂O₁₉ (Oshio et al., 1999). Quando agora, a temperatura de calcinação aumenta para 1100 °C, somente a fase BaAl₂O₄ (P6₃) (Huang et al., 1994) é detectada e nenhum outro produto ou resíduo dos reagente precursores foi detectado. A alta intensidade dos picos revela alta cristalinidade das amostras calcinadas. Pela rota sol-gel protéica, a fase única somente é obtida a temperaturas igual ou superior a 1100 °C. Não há uma mudança significativa na intensidade e números de picos do

difratometria de raios X para as amostras calcinadas por 2 ou 3 horas, indicando assim, que o aumento no tempo de calcinação em 1 hora tem pouco efeito na formação das amostras de $BaAl_2O_4$. Sendo assim, é possível obter a amostra de $BaAl_2O_4$ calcinando a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

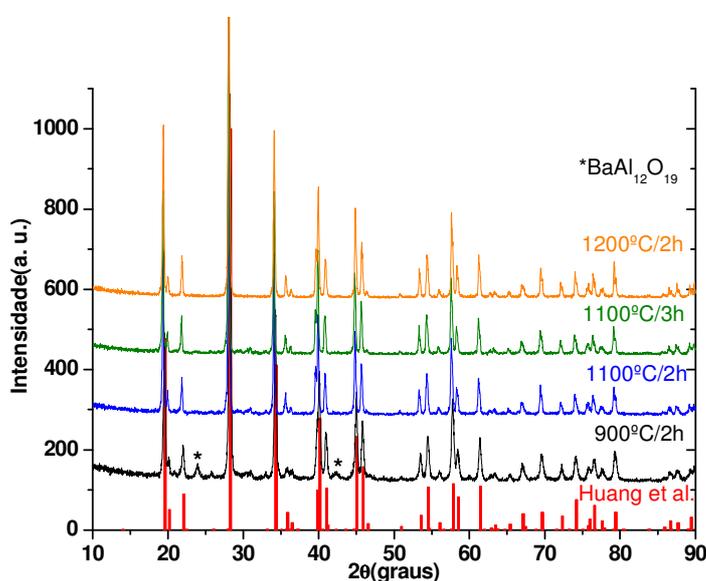
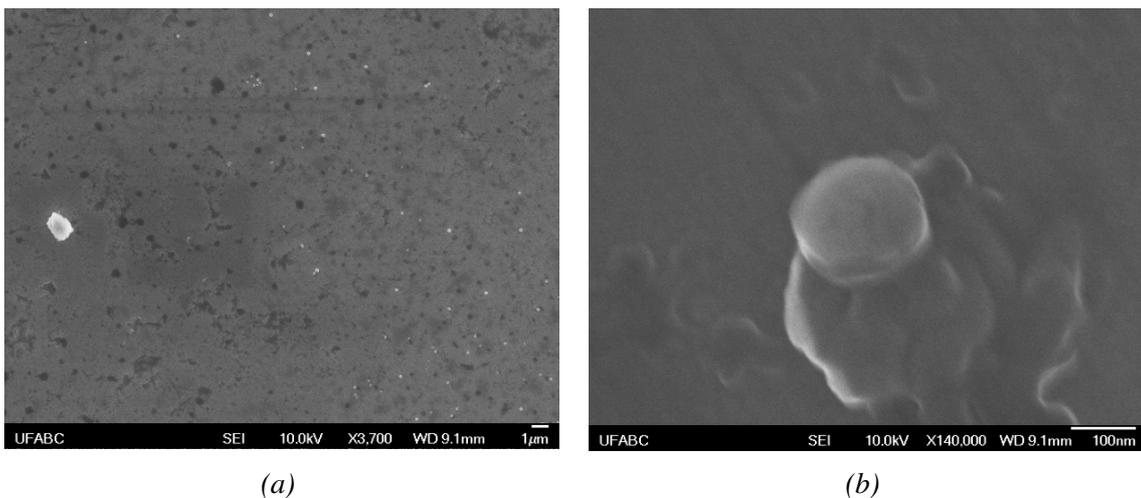


Figura 4.19 – Difratometria de raios X de nanopós de $BaAl_2O_4$ calcinados a diferentes tempos e temperaturas.

O método sol-gel protéico apresenta menor tempo e temperatura de calcinação, se comparado com o método de síntese de estado sólido, que é o método convencional de sínteses desses materiais. Comparando com o método de síntese de estado sólido, a temperatura de formação do $BaAl_2O_4$ pode ser diminuída de $1500\text{ }^\circ\text{C}/1200\text{ }^\circ\text{C}$ para $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e o tempo de calcinação de 5h/6h (Ryu et al., 2008)(Stafani et al., 2009) para 2 horas. O método sol-gel protéico também apresenta menor temperatura e tempo de calcinação que a técnica de fusão zonal, em que os pós precursores são misturados e tratados a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas (Sakai et al., 1999). Por outro lado, a temperatura de calcinação, usando o método sol-gel protéico, é maior do que usando o complexo hetero-núcleos amorfo $BaAl_2(DTPA)_{1,6}(H_2O)_3$ ($650\text{ }^\circ\text{C}$) (Zhang et al., 2007), mas o tempo de calcinação diminui de 4 para 2 horas. Além do menor tempo e temperatura de calcinação e a possibilidade de produzir nanopós, o método sol-gel protéico tem a vantagem de ser um procedimento simples e barato.

4.3.4. Microscopia (MET, MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para determinar a morfologia e o tamanho das partículas do material sintetizado. Na *Figura 4.20(a)* é apresentada uma imagem de MEV numa ampliação de 3700x onde pode se verificar partículas isoladas (lado direito da imagem) e também de aglomerados (lado esquerdo da imagem). Nas *Figuras 4.20(b)* e *4.21(a)(b)* são mostradas imagens de diferentes regiões da amostra. A imagem de MEV da amostra BaAl_2O_4 puro preparada a 1100°C por 2 horas via rota sol-gel protéico tem a forma de partículas relativamente regular. A forma hexagonal facetada é observada na maioria das partículas com uma variação nos tamanhos em torno de 110 nm, confirmando que a rota sol-gel protéica é um método confiável para a síntese de nanopós BaAl_2O_4 . A morfologia é aparentemente semelhante a do obtido a partir de complexos heteronuclear amorfo como precursor (Zhang et al., 2007).



(a) (b)
Figura 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do BaAl_2O_4 .

A morfologia das partículas calculadas, mostrada na *Figura 4.12*, é hexagonal com morfologia facetada semelhante às partículas obtidas pela rota sol-gel protéicas vistas nas *Figuras 4.20* e *4.21*. A morfologia calculada, também é muito semelhante à morfologia experimental relatada por Zhang et al. (Zhang et al., 2007). Outros trabalhos experimentais, em que foram usadas rotas de produção diferentes e diferentes tempos de calcinação, observa-se pequena diferença na morfologia BaAl_2O_4 dopado. Imagens de MEV do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados pelo métodos de reação de estado sólido relatado por Stefani et al. (Stefani et al., 2009) mostram uma morfologia quase

esférica. Por outro lado, Singh et al. (Singh et al., 2008) relataram que imagens de MEV do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ preparados por combustão exibem a forma de plaquetas com superfícies ásperas. Portanto, mudanças óbvias na morfologia das partículas do BaAl_2O_4 puro e dopado podem ser observadas, indicando que tanto o dopante quanto o método de calcinação tem efeito sobre a morfologia da partícula.

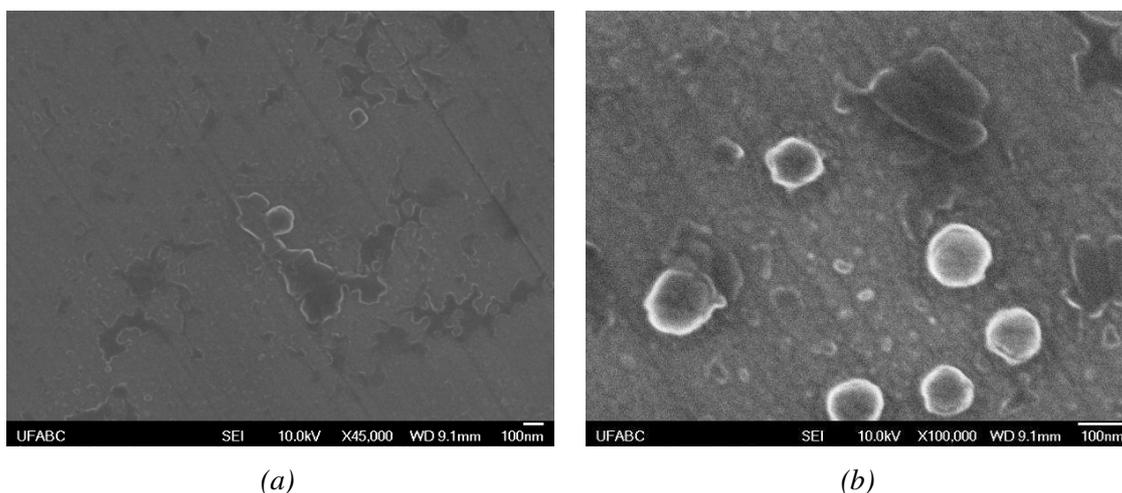


Figura 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do BaAl_2O_4 .

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas para investigar a cristalinidade do material. Na imagem de TEM, mostrada na *Figura 4.22*, é observada uma forte aglomeração com tamanho de partículas da ordem de 30 nm. Na *Figura 4.22 (a)* são mostradas na imagem TEM de outra parte da amostra e uma região em alta resolução (HREM). A área selecionada foi investigada calculando a transformada de Fourier (FFT). A imagem de alta resolução mostra boa cristalinidade do BaAl_2O_4 . Da FFT pode-se ver que o plano (210) tem uma distância interplanar $d_{210} = 3,42$. O plano (210) é formado por um conjunto de íons de Bário, ver *Figura 4.22 (b)*, e que é facilmente observado por MET, devido ao maior peso atômico dos íons de Bário em comparação com os outros componentes da matriz.

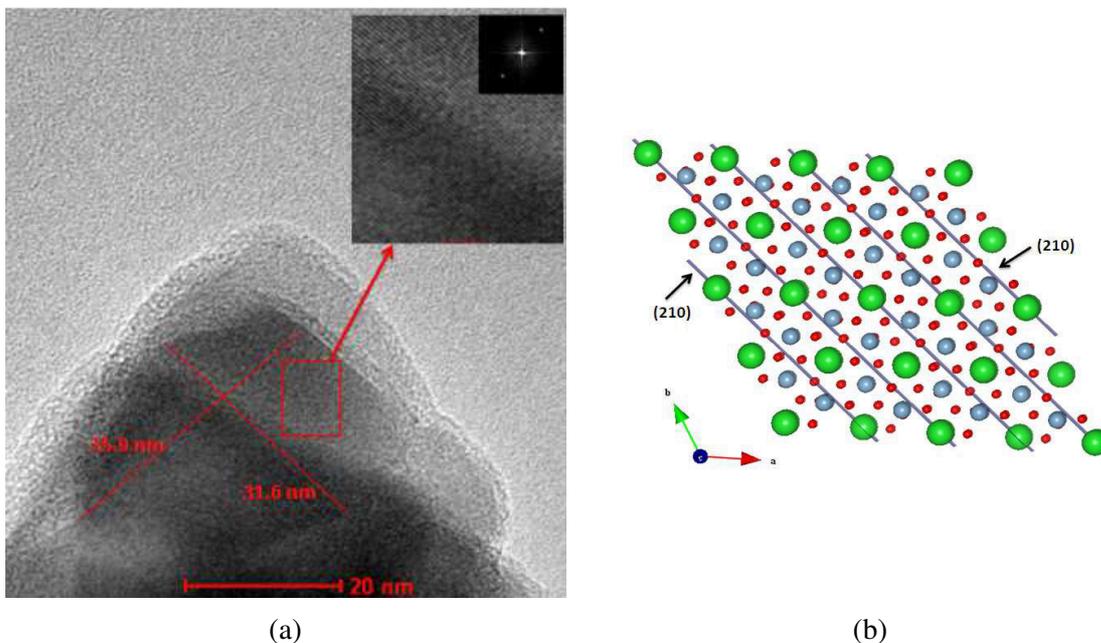


Figura 4.22 – (a) Imagem de TEM; (b) Família de planos (210) na matriz.

4.3.5. Espectroscopia de fluorescência

Nesta seção, são mostrados os primeiros resultados da caracterização óptica deste trabalho. As medidas de fotoluminescência apresentadas se referem às amostras de BaAl_2O_4 dopadas com Eu^{3+} . O estudo da intensidade e desdobramento de certas transições no espectro de fluorescência do Eu^{3+} pode dar indícios do ambiente do íon terras raras.

Na *Figura 4.23* podemos ver o espectro característico do Eu^{3+} dopado na matriz do BaAl_2O_4 quando excitado a 245 nm em temperatura ambiente. Isso nos mostra que os íons de Eu^{3+} foram incorporados na matrix. O espectro de emissão é composto por um grupo de várias linhas estreitas devido as transições $4f-4f$ parcialmente proibidas por dipolo elétrico (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{j=0,1,2,3,4}$) que podem ser observadas entre 550–750 nm.

É bem conhecido que o espectro do Eu^{3+} é fortemente dependente da simetria do sítio em que o íon do Eu^{3+} está ocupando. Se o sítio do Eu^{3+} não tem simetria de centro de inversão, as transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ podem ser observadas, já que, essa última transição é sensível ao ambiente (Guanghuan et al., 2010)(Cascales et al., 2008). Tais transições serão mais intensas quando o sítio do Európio tiver baixa simetria.

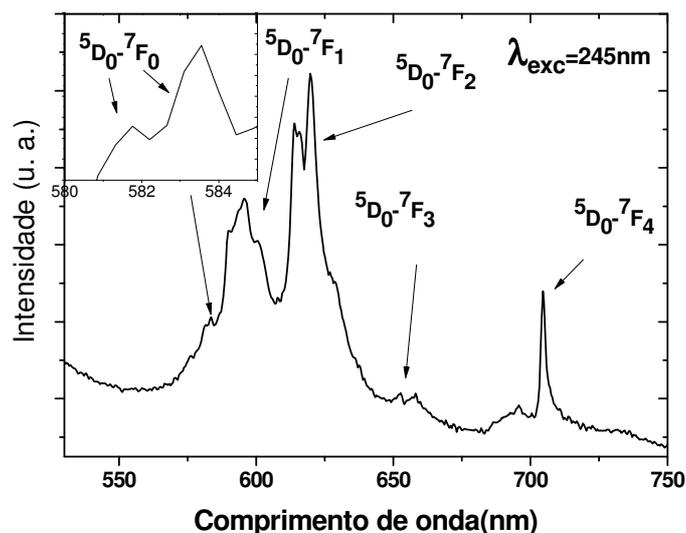


Figura 4.23 – Espectro de emissão do $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ em temperatura ambiente.

Da *Figura 4.23* podemos ver dois picos em 581,0 e 583,6 nm atribuídos à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, indicando assim que o íon de Eu^{3+} pode ser encontrado em dois sítios não equivalentes. Os estados 5D_0 e 7F_0 não são desdobrados, sendo assim, transições entre esses dois níveis dão informações diretas sobre o estado excitado. Se mais de uma componente aparecer atribuída a essa transição, significa dizer que o Eu^{3+} ocupa mais de um sítio na rede. Essa conclusão está de acordo com os resultados obtidos através da modelagem computacional, apresentada na seção 4.2.4 que mostram que o íon de Eu^{3+} pode ser incorporado em dois sítios não simétricos do Ba^{2+} compensado por oxigênio intersticial. O fato de a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ser observada, e permitida por dipolo elétrico, indica que o sítio do íon do Eu^{3+} não se trata de um sítio com centro de inversão. Já nos casos onde a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é ausente significa que o sítio tem alta simetria.

Os três picos em torno de 595 nm são atribuídos à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, permitida por dipolo magnético (não é sensível ao ambiente). Em geral, essa transição, aparece como um duplete ou singleto, mas em casos onde o sítio ocupado pelo Eu^{3+} são sítios de baixa simetria, um duplete pode ser desdobrado e, sendo assim, originando três picos no espectro.

Entre todos os picos de emissão, o pico a 619 nm devido à transição de dipolo elétrico ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), é o mais intenso. Como dito anteriormente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do

Eu^{3+} é uma transição muito sensível e fortemente influenciada pelo ambiente vizinho (Guanghuan et al., 2010). Quando o íon de Eu^{3+} ocupa um sítio com baixa simetria, a emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ se torna intensa. Deste modo, a intensa emissão observada em 619 nm é um indicativo de que o íon de Eu^{3+} está em um sítio de baixa simetria. Essas observações estão de acordo com medidas de EPR (electron paramagnetic resonance) no $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ obtidas por Nakamura et al. (Nakamura, et al, 1999) em que encontrou que o sítio do Eu tem baixa simetria.

A baixa simetria nos sítios de Eu é facilmente observada na *Figura 4.24*, obtida da modelagem computacional depois da minimização da estrutura. Nesta Figura podemos ver os dois Eu^{3+} não equivalentes e seus primeiros oxigênios vizinhos, além do oxigênio intersticial necessário no mecanismo de compensação de cargas. Todos os parâmetros B^k_q diferentes de zero em ambos os sítios, apresentados na seção 4.2.6, também confirmam a baixa simetria. A explicação para isso é que, como dito anteriormente, o mecanismo mais favorável para a incorporação do Eu no BaAl_2O_4 é a substituição do Eu^{3+} no sítio do Ba. A fim de equilibrar as cargas, a compensação de carga por oxigênio intersticial é necessária, e que, de acordo com a solução de menor energia, é a mais favorável de ocorrer. Neste caso, o oxigênio intersticial localizado junto ao íon Eu^{3+} contribui, portanto, para diminuir a simetria local do Eu^{3+} . Assim, a diminuição da simetria aumenta a transição de dipolo elétrico da ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e, conseqüentemente, aumenta a intensidade de emissões do Eu^{3+} .

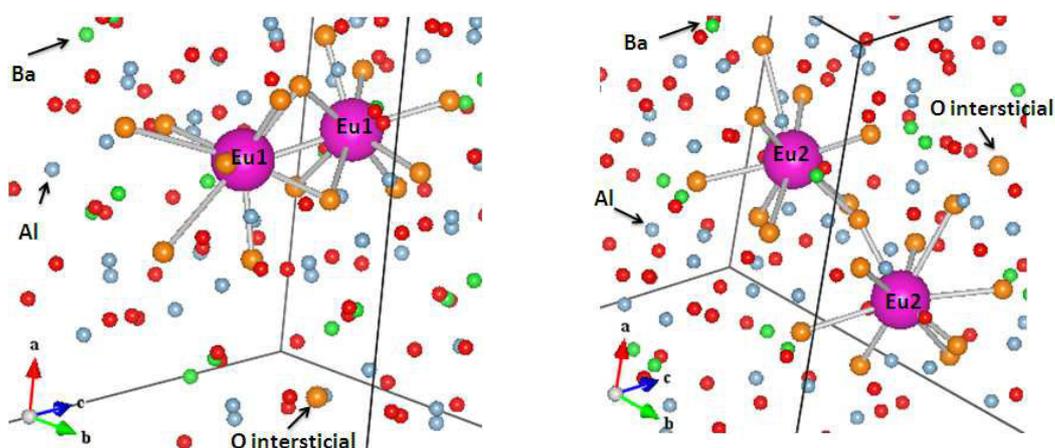


Figura 4.24 – Íons de Eu e primeiros oxigênios vizinhos, depois da relaxação da rede.

Os picos em torno de 650-660 nm são devido à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e as linhas de emissão entre 690-710 nm, são baseadas na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (também sensível ao

ambiente). Um pico relativamente intenso no espectro de emissão devido transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ também reforça a menor simetria dos sítios de Eu^{3+} .

Comparando com os estudos anteriores, nossos resultados concordam bem com os resultados de Lou (Lou et al., 2002), que relataram um pico intenso situado a 616 nm correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e várias picos de menor intensidade em 594, 655 e 704 nm, que se originam das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ dos íons do Eu^{3+} . E concordam com os resultados de Peng et al. (Peng et al., 2007), que indicou o pico mais intenso em 610 nm correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Do espectro de emissão experimental obtido por Lou et al. (Lou et al., 2002) e Peng et al. (Peng et al., 2007) não é possível identificar todas as transição permitidas para os íons de Eu^{3+} no BaAl_2O_4 . Mas com a ajuda dos resultados teóricos é possível compreender a razão para esta dificuldade, ao qual será discutida no capítulo seguinte.

4.3.6. Espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS, DXAS e XEOL)

Nesta etapa, serão apresentados os resultados de espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (XAFS), de espectroscopia de absorção de raios X dispersivos (DXAS) e dos espectros de luminescência devido à excitação com raios X (XEOL), todos obtidos no LNLS, em Campinas. As medidas foram realizadas nas amostras dopadas excitando-as na região em torno das bordas de absorção dos dopantes e dos íons constituintes da matriz. Os resultados são apresentados separadamente para cada dopante.

4.3.6.1. $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$

O rendimento total de luz da curva XEOL em função da energia do fóton de raios X incidente é mostrado nas Figuras 4.25 e 4.26. O espectro de luminescência óptica XEOL é obtido simultaneamente com o espectro XAS. Ele é obtido da seguinte forma: i – Inicialmente para cada energia do fóton incidente de raios X, o espectro óptico entre 200 e 1100 nm (incluindo o UV próximo, visível) é gravado, ii - Depois a área sob o espectro de luminescência óptica é calculado e iii- Finalmente a área é

registrada em um gráfico como uma função de energia de excitação (curva vermelha nas Figuras 4.25 e 4.26).

Na Figura 4.25, a amostra dopada com Eu^{3+} excitado com energia de fóton de raios X no intervalo em torno da borda L_{III} do Ba é mostrada. Para efeito de comparação, a curva usual de absorção XANES/EXAFS obtidas no modo de transmissão também é indicada. Uma borda típica de absorção de raios X dos íons Ba é obtida. A área sob o espectro de luminescência óptica XEOL aumenta à medida que aumenta a energia de fóton neste intervalo. Isso significa que há um aumento na eficiência de conversão de luminescência quando a energia dos fótons incidentes aumenta.

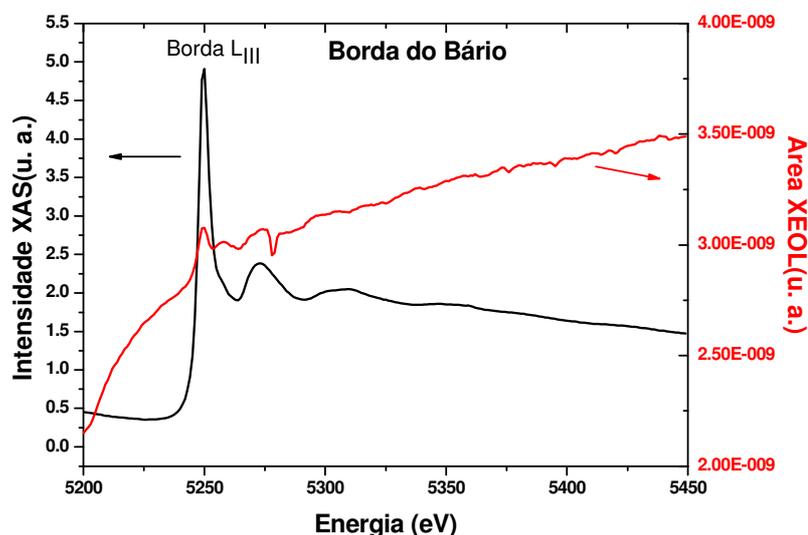


Figura 4.25 – Curvas de XAS e XEOL do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ excitadas na região da borda L_{III} do Ba.

Na Figura 4.26, a amostra é excitada com energias de fótons de raios X em torno da borda L_{III} do Eu, e o espectro de absorção usual de absorção de raios X medido no modo de transmissão é também apresentado juntamente com a XEOL. Podemos ver que a região de XANES do espectro mostra duas linhas brancas superpostas em torno da borda L do Eu. O primeiro pico está localizada em torno de 6974 eV e a segundo em torno de 6983 eV. Podemos dizer que a primeiro pico é atribuída ao Eu^{2+} e o segundo pico atribuído ao Eu^{3+} . Isso porque à medida que o estado de oxidação aumenta, torna-se mais difícil remover outro elétron do íon, já que este se torna mais fortemente ligado ao íon devido ao efeito de redução do raio iônico e maior a densidade de cargas

positivas líquida. Além disso, a repulsão elétron-elétron diminui o que compacta ainda mais os estados eletrônicos dos íons tornando todos os elétrons ainda mais ligados (Montes, 2009). Tal deslocamento da borda de absorção, para energias menores, representa a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ durante a excitação da amostra por raios X.

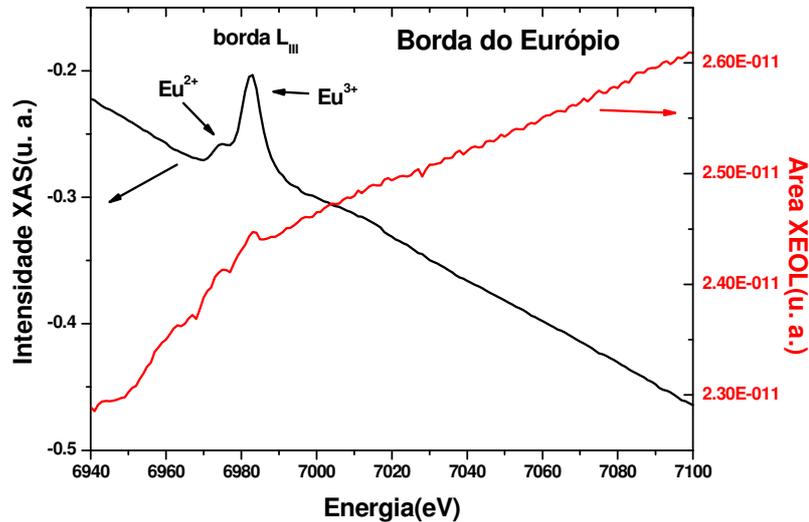


Figura 4.26 – Curvas de XAS e XEOL do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ excitadas na região da borda L_{III} do Eu.

Na *Figura 4.26*, observa-se também que a área da curva de XEOL aumenta à medida que a energia dos fótons incidente aumenta. Esse comportamento é semelhante ao observado por Montes et al. (Montes et al., 2008) no $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. Combinando os resultados da *Figuras 4.25 e 4.26*, é possível concluir que depois que o íon de Eu absorve os raios X incidentes, uma cascata de processo de decaimento ocorre até produzir no final uma quantidade de Eu^{2+} e Eu^{3+} nos estados excitados, que voltando ao estado fundamental, emitem luz como nos espectros mostrados na *Figura 4.27 e 4.28*. A proposta de um modelo baseada nestes resultados é apresentada na discussão deste trabalho, no capítulo seguinte.

Nas *Figuras 4.27 e 4.28* são mostrados os espectros de luminescência óptica XEOL quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba e L_{III} do Eu, respectivamente. Os espectros mostrados nessas figuras são diferentes dos espectros mostrado na seção 4.3.5. Na seção 4.3.5, quando a amostra foi excitada na região UV-VIS, o espectro de luminescência óptico apresenta apenas as transições $f-f$ características do Eu^{3+} . Já nas *Figuras 4.27 e 4.28*, quando a amostra é excitada por raios X de alta energia, o espectro

de luminescência óptica apresenta as transições $f-f$ referente ao Eu^{3+} com uma menor intensidade além da presença uma larga e intensa banda característica da emissão $4f5d \rightarrow 4f$ do Eu^{2+} . Isso significa que parte do Eu^{3+} é reduzido quando a amostra é excitada com raios X. Essa idéia é reforçada pelas mudanças observadas na região de XANES em torno da borda L_{III} do Eu, mostrado na *Figura 4.26*.

Em escala de energia, a maior banda pode ser ajustada dividindo em duas gaussianas com máximos em 470 e 508 nm (ver *Figura 4.27*), respectivamente. Quando a simetria local do Eu^{2+} na matriz é única, somente um pico é esperado. Por outro lado, se a matriz tem dois ou mais sítios não simétricos do Eu^{2+} , o número de bandas refletirá esses múltiplos sítios. Esse efeito é explicado pelo desdobramento dos níveis excitados $5d$ do Eu^{2+} que ocorre devido a forte influência do campo cristalino. Já que cada um dos sítios não equivalentes do Eu^{2+} apresenta diferente simetria local, eles terão um desdobramento do campo cristalino diferente dando origem a mais de uma banda no espectro de emissão associado à transição $4f5d \rightarrow 4f$. Este é o caso no BaAl_2O_4 , onde dois sítios não equivalente do Ba^{2+} estão disponíveis para a substituição do Eu^{2+} .

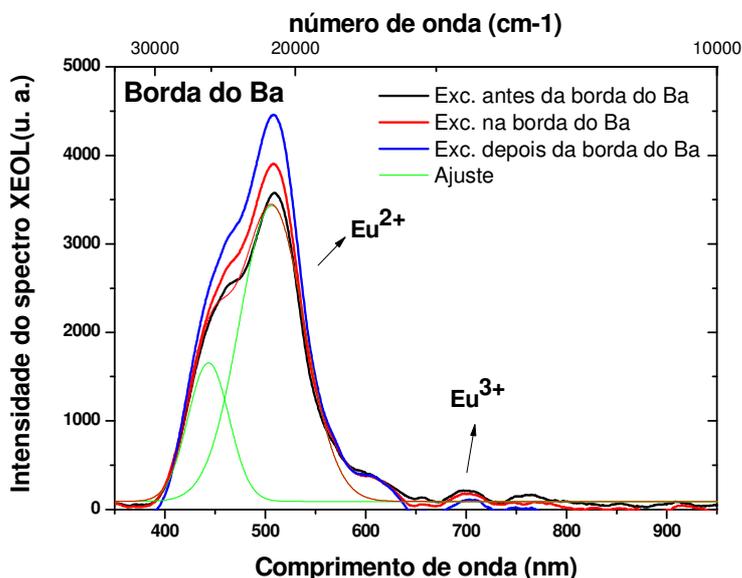


Figura 4.27 – Espectro XEOL da amostra excitada antes, depois e na borda L_{III} do Ba (5247 eV).

Também nas *Figuras 4.27* e *4.28*, podem-se ver picos menos intensos em torno de 612 nm e 700 nm, associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do Eu^{3+} . Isto significa que a radiação de raios X não é capaz de reduzir todos os Eu^{3+} para Eu^{2+} . A

coexistência de valência do Eu é também confirmada pelo resultado XANES discutidos abaixo e pelos resultados de modelagem computacional, vistos na seção 4.2.4.

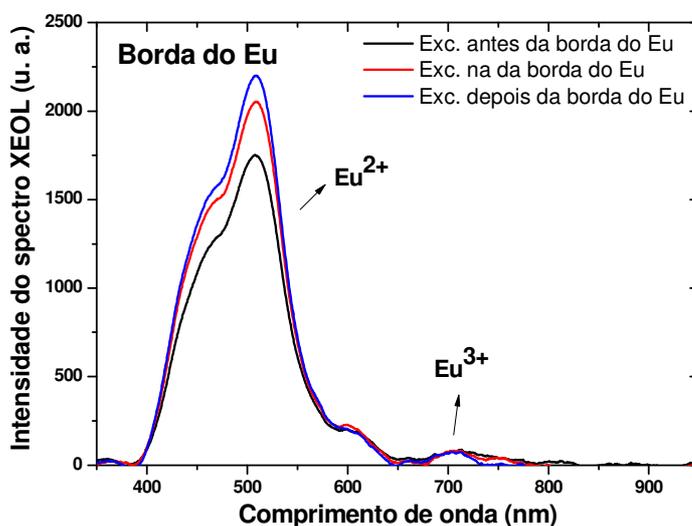


Figura 4.28 – Espectro XEOL da amostra excitada antes, depois e na borda L_{III} do Eu (6977 eV).

Os resultados de modelagem computacional, dados na seção 4.2.5, mostram que o íon Eu^{2+} pode ser incorporado nos dois sítios não-equivalentes de Bário devido às semelhanças entre os raios iônicos do Eu^{2+} (1,44 Å) e do Ba^{2+} (1,47 Å) (Shannon, 1976) e iguais estado de oxidação

O pico mais intenso observado em 500 nm é consistente com a banda em 500 nm relatado por Katsumata et al. (Katsumata et al., 1999), a banda em 496 nm relatado por Lin et al. (Lin et al, 2001), e a banda em 505 nm encontrado por Palilla et al. (Palilla et al.,1968) e Blasse et al. (Blasse et al.,1968) no BaAl_2O_4 . Em todos esses trabalhos anteriormente citados as amostras foram excitadas por UV-VIS. Peng et al. (Peng et al., 2007) também relata dois intensos picos em torno de 500 nm no BaAl_2O_4 , o primeiro em 495 nm e um segundo, em 530 nm quando excitado por UV-VIS. A pequena diferença nos comprimentos de onda entre o trabalho de Peng e o presente trabalho pode ser devido à maneira em que o Eu^{2+} é reduzido na matriz do BaAl_2O_4 . No trabalho de Peng, a redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ é feita durante a etapa de calcinação, em que o dopante é dissolvido na rede cristalina já no estado de oxidação 2+. Enquanto, neste trabalho, o processo de redução do Eu^{3+} ocorre devido à excitação por raios X.

Outra característica interessante, observada nas *Figuras 4.27 e 4.28*, é a diferença na intensidade relativa das bandas de emissão devido ao Eu^{2+} e Eu^{3+} com o aumento da energia de raios X. As três curvas apresentadas na *Figura 4.27*, quando excitado a 5220, 5250 e 5700 eV, correspondem a três espectros XEOL típicos obtidas antes, depois e na borda L_{III} Ba, devidamente normalizadas pela intensidade inicial do feixe de excitação. Na *Figura 4.28* um comportamento semelhante é obtido, quando é feito um gráfico do espectro de luminescência óptico XEOL quando a amostra é excitada em 6950, 6983 e 7220 eV, que correspondem a antes, depois e na borda L_{III} Eu, respectivamente.

Uma das vantagens de se medir os espectros XEOL completo em função da energia dos fótons de raios X incidente é que é possível acompanhar cada uma das bandas de emissão associadas a duas espécies, Eu^{2+} e Eu^{3+} separadamente. A intensidade das bandas do Eu^{2+} e do Eu^{3+} podem ser separadas a partir do espectro XEOL de emissão total e feito um gráfico em função da energia dos raios X como na *Figura 4.29*, em torno da borda L_{III} do Ba, e na *Figura 4.30*, em torno da borda L_{III} do Eu. Todos os valores foram devidamente normalizados para a intensidade do feixe de raios X incidente, como normalmente é feito em uma medida usual de absorção de raios X. É interessante notar que, enquanto a emissão Eu^{2+} aumenta em ambos os intervalos de energia, as emissões Eu^{3+} exibem um comportamento diferente, sem alteração na intensidade na faixa de borda L_{III} do Eu e uma ligeira diminuição no intervalo da borda L_{III} Ba.

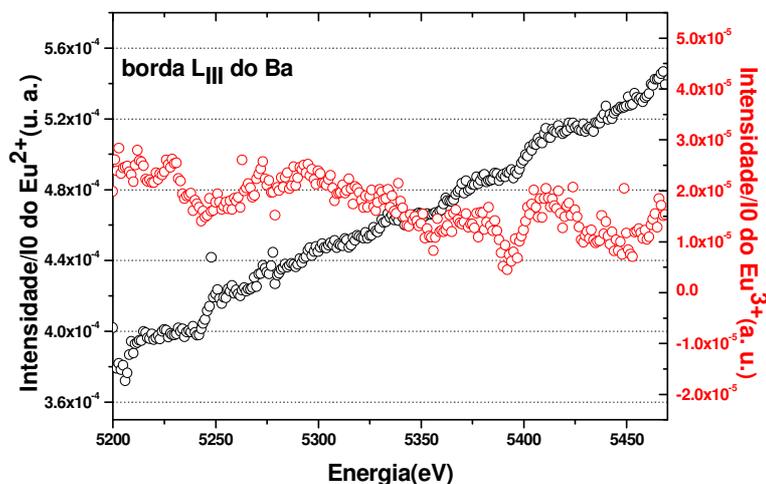


Figura 4.29 – Intensidade XEOL das bandas do Eu^{2+} e Eu^{3+} em função da energia do fóton excitada na borda L_{III} Ba.

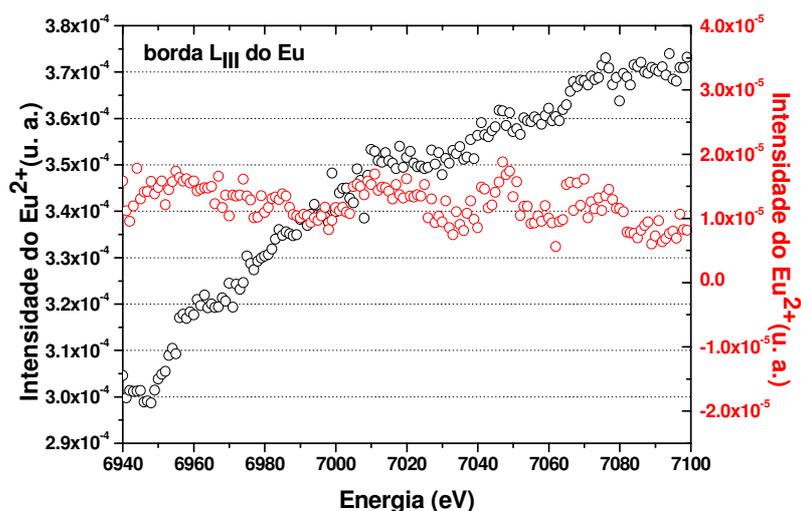


Figura 4.30 – Intensidade XEOL das bandas do Eu^{2+} e Eu^{3+} em função da energia do fóton excitada na borda L_{III} Eu.

Na **Figura 4.31**, são mostrados os espectros de luminescência ópticos XEOL normalizados quando as amostras são excitadas com fótons de raios X na borda L_{III} do Ba (5247 eV) e na borda L_{III} do Eu (6977 eV). Os dois espectros exibiram as mesmas bandas e a única diferença é a intensidade geral da luminescência que é maior quando a amostra é excitada na borda L_{III} Ba do que quando excitado na borda L_{III} do Eu.

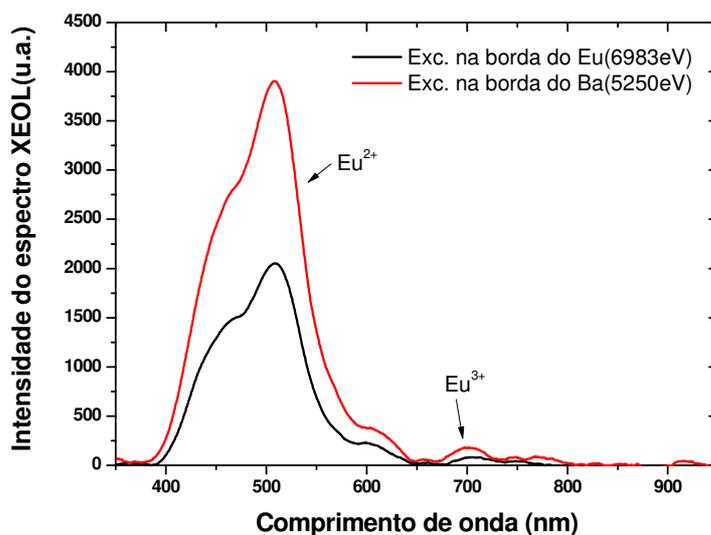


Figura 4.31 – Espectro XEOL quando excitadas na borda L_{III} do Ba e L_{III} do Eu.

As análises da dinâmica da redução podem fornecer informações sobre a eficiência dos agentes redutores ($\text{H}_2(g)$, $\text{N}_2(g)$, $\text{CO}(g)$, etc.) e a estabilização dos íons de Eu com diferentes valências. A técnica DXAS foi usada para acompanhar a valência dos íons de Eu durante o processo de síntese do material quando calcinado sob diferentes agentes redutores. Para isso medidas de DXAS foram realizadas em função da temperatura das amostras.

As amostras avaliadas nesses experimentos foram pré-calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ com a finalidade de eliminar a água adsorvida e parte do material orgânico, proveniente da água de coco, presentes nos xerogéis. A taxa de aquecimento utilizada durante a aquisição dos dados foi $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Baseados nos resultados de modelagem computacional, mostrados na seção 4.2.5, sobre a eficiência de alguns gases como agentes redutores de alguns terras raras no BaAl_2O_4 , quatro misturas gasosas foram utilizadas para a criação de uma atmosfera redutora: (i) mistura gasosa de $5\%\text{H}_2+95\%\text{He}$; (ii) gás de N_2 ; (iii) mistura gasosa de $20\%\text{O}_2+80\%\text{N}_2$ (Ar sintético); (iv) mistura gasosa de $5\%\text{CO}+95\%\text{He}$. Esses gases foram escolhidos com base nas configurações de menor energia de solução obtidas a partir da modelagem computacional apresentada na seção 4.2.5. Os espectros de DXAS foram feitos na região espectral em torno da borda L_{III} do Eu.

Os espectros DXAS foram organizados considerando as temperaturas de aquecimento (40°C , 200°C , 500°C , 800°C e 1100°C), de patamar de 1100°C (início, meio e fim) e de resfriamento (1100°C , 800°C , 500°C , 200°C). Os espectros obtidos foram comparados com o espectro uma amostra padrão de Eu_2O_3 .

Os resultados da *Figuras 4.32* mostram os espectros DXAS do xerogel produzidos a partir dos nitratos de Bário e Alumínio dopado com Eu em função da temperatura submetida a um fluxo de mistura gasosa $5\%\text{H}_2+95\%\text{He}$. Comparando os espectros coletados com o espectro do Eu_2O_3 , em que o íon Eu apresenta a valência Eu^{3+} , pode-se notar mudanças em torno da borda de absorção do Eu em função da temperatura. Os espectros DXAS apresentam uma característica típica da absorção da borda L_{III} do Eu. Durante todo o processo de aquecimento, ao qual o BaAl_2O_4 foi submetido, é observado uma mudança em torno da borda de absorção do Eu, indicando a ocorrência do processo de mudança na valência do európio. O deslocamento da borda de absorção para energias menores representa a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$.

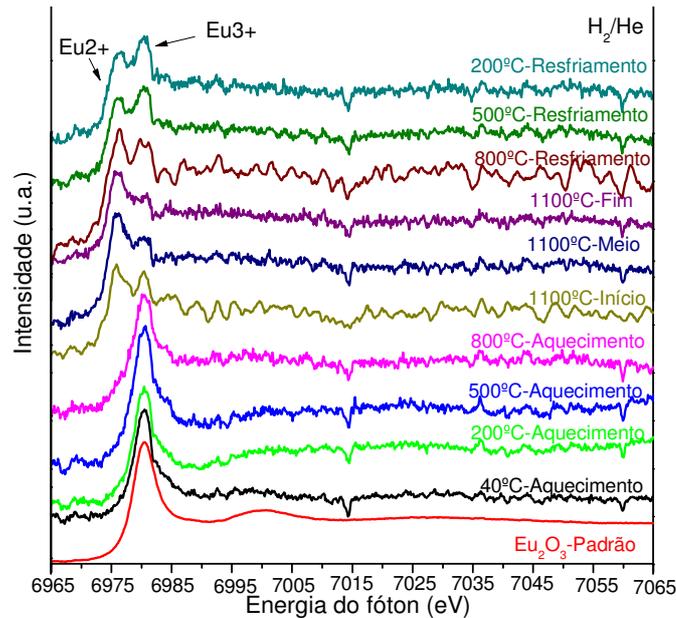


Figura 4.32 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de uma mistura gasosa de $5\%H_2+He$.

Durante o aquecimento, observa-se somente a presença de Eu^{3+} na amostra, nesse estágio os xerogel começam a se decompor e reações subsequentes levam a formação do $BaAl_2O_4$. Na temperatura do patamar ($1100^\circ C$), começa a aparecer um deslocamento da borda de absorção para menores energias atribuídas a conversão de grande parte dos íons de Eu^{3+} para o Eu^{2+} , neste caso a intensidade referente ao Eu^{2+} supera ao do Eu^{3+} . A borda referente ao Eu^{3+} não chega a desaparecer totalmente, o que sugere que nem todo Eu^{3+} é reduzido para Eu^{2+} . Durante o resfriamento, em $800^\circ C$ observa-se a mesma relação entre os picos referentes a ambos os íons de Eu de quando estava em $1100^\circ C$. Já em $500^\circ C$, pelo contrário, podemos ver uma diminuição na intensidade do pico referente ao Eu^{2+} e um aumento do pico referente ao Eu^{3+} o que sugere o retorno de parte do Eu de valência 2+ para a valência 3+, indicando que o ambiente em torno dos íons de Eu influenciam na estabilidade da valência. Ao final do processo ($200^\circ C$), podemos ver que uma parte do Eu estabilizou-se na valência 2+.

Na *Figura 4.33*, podemos ver os espectros DXAS do $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ em função da temperatura submetida a um fluxo de mistura gasosa $20\%O_2+80\%N_2$ (Ar sintético). Durante o aquecimento observa-se apenas a presença do Eu^{3+} , diferentemente de quando utilizado o $5\%H_2+He$ que no início de $1100^\circ C$ já tinham ambos os Eu na amostra. No início do patamar ainda se observa a única presença do Eu^{3+} . Só no meio e fim do patamar é que é possível ver a presença de ambos Eu. Nesse caso, as

intensidades de ambos os picos são praticamente iguais. O que sugere que a quantidade de Eu seja praticamente iguais. No resfriamento, ou contrário do 5% H_2+He , todo Eu de valência 2+ retorna a valência 3+.

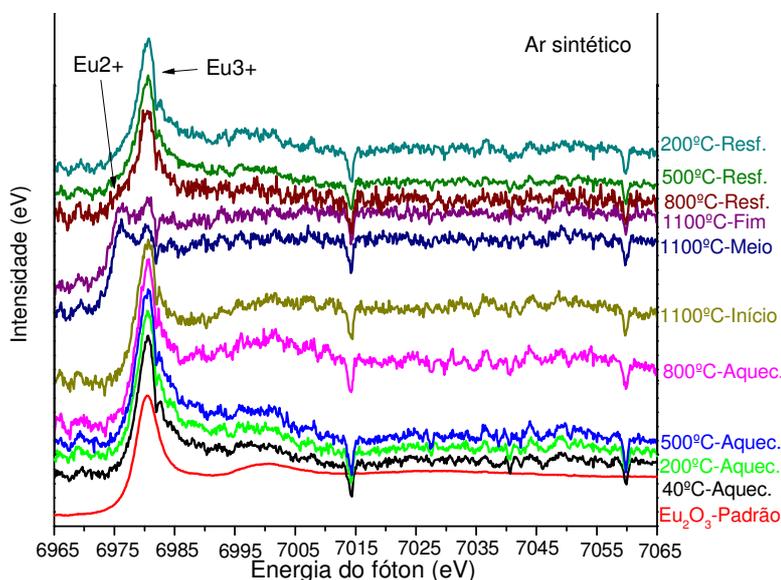


Figura 4.33 – Espectros DXAS para a amostra BaAl₂O₄:Eu quando utilizado um fluxo de uma mistura gasosa de 20%O₂+80% N₂ (Ar sintético).

Os espectros DXAS do xerogel produzidos a partir dos nitratos de Bário e Alumínio dopado com Eu em função da temperatura submetida a um fluxo de mistura gasosa 5%CO+He e do gás N₂ são mostrados nas Figuras 4.34 e 4.35, respectivamente. Ambos os conjuntos de espectros apresentam comportamentos similares. Durante o aquecimento, como nos casos anteriores, somente observamos a presença do Eu³⁺. No início do patamar (1100°C), começa a se observa um pico não muito intenso referente à presença do Eu²⁺, com o passar do tempo durante o patamar (meio e fim) podemos ver um aumento na intensidade do pico referente ao Eu²⁺, isso sugere que há um aumento da quantidade do Eu reduzido para a valência 2+.

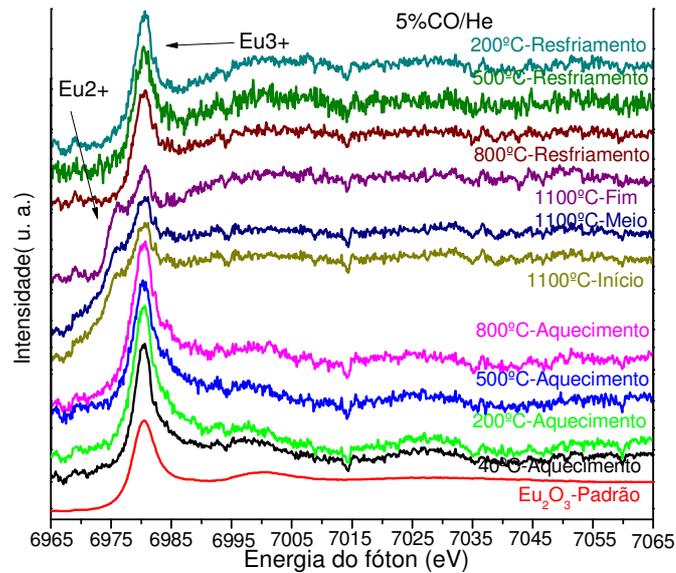


Figura 4.34 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de uma mistura gasosa de 5%CO+He.

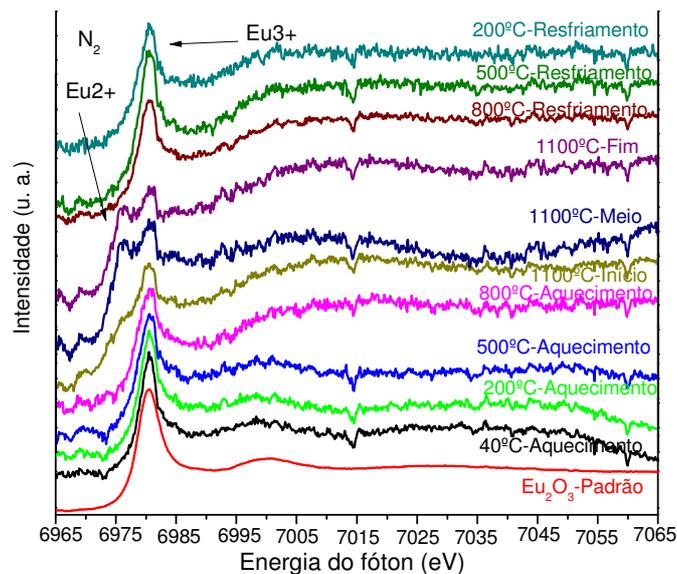


Figura 4.35 – Espectros DXAS para a amostra $BaAl_2O_4:Eu$ quando utilizado um fluxo de gás de N_2 .

Na Tabela 4.22, um resumo dos resultados obtidos a partir dos espectros DXAS é apresentado. Nessa tabela, podemos ver qual a valência de Eu tem na amostra em algumas temperaturas no processo de calcinação. De forma geral, no aquecimento até chegar ao patamar, é visto apenas o Eu^{3+} em qualquer um dos quatro gases utilizados. No início do patamar são observadas nas amostras as duas valências do Eu, exceto para

o caso em que se utiliza o ar sintético. Já no meio e no fim do patamar (30 mm após o início do patamar), em todas as misturas gasosas utilizadas, as amostras têm Eu com duas valências. A única diferença, neste último caso, se refere à quantidade relativa entre o Eu^{2+} e Eu^{3+} (intensidade entre os picos XANES). Os resultados em negrito na *Tabela 4.22* se referem a valência de Eu em maior quantidade na amostra. Sendo assim, podemos ver que a mistura gasosa de 5% H_2 +He se mostrou mais eficiente na redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, seguido pelo ar sintético, onde os picos de XANES apresentam a mesma intensidade de Eu^{2+} e Eu^{3+} . Já para o 5% CO +He e o N_2 , apesar de no patamar haver uma redução do Eu, essa redução não é tão eficiente como nos 5% H_2 +He e no ar sintético, isso porque no patamar ainda prevalece uma maior quantidade do Eu^{3+} . Esses resultados estão de acordo com as previsões obtidas por simulação computacional apresentadas na seção 4.2.5, exceto para o caso do $\text{CO}(\text{g})$. De acordo com os cálculos, o $\text{CO}(\text{g})$ se mostraria o mais eficiente no processo de redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, e que se mostrou o contrário nos espectro de DXAS. Quanto aos outros gases, os resultados estão de acordo com as previsões obtidas por simulação.

Tabela 4.22 – Razão de Eu em cada amostra em cada temperatura.

	Aquec.	1100°C-início	1100°C-meio	1100°C-fim	800°C-refri.	500°C-refri.
5% H_2 +He	Eu^{3+}	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$
Ar sintético	Eu^{3+}	Eu^{3+}	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	Eu^{3+}	Eu^{3+}
5% CO +He	Eu^{3+}	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	Eu^{3+}	Eu^{3+}
N_2	Eu^{3+}	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	Eu^{3+}	Eu^{3+}

* O Eu em negrito se refere a valência em maior quantidade em cada estágio.

O fato de os resultados de modelagem computacional apresentar alguma discrepância quanto à eficiência do $\text{CO}(\text{g})$ no processo de redução está na simplicidade do modelo proposto nas reações do processo de redução. A idéia do modelo se baseia na hipótese que o um oxigênio doa um elétron que é capturado pelo RE^{3+} reduzindo-o para RE^{2+} , em que o oxigênio é liberado reagindo com diferentes agentes redutores. Nesse processo supõe-se que a redução do Eu é irreversível, fato esse não comprovado experimentalmente. Dos resultados de DXAS, vemos que o processo de redução é um processo reversível, sendo que em alguns casos, algumas quantidades de íons estabilizados na matriz na valência 2+. Em uma etapa seguinte, tem-se como objeto criar um novo modelo do processo de redução dos íons terras raras, incluindo defeitos adicionais que possivelmente participam de tal processo, com base nos resultados de simulação e de DXAS obtidos neste trabalho. No entanto, se tomarmos apenas os

resultados das amostras calcinadas em 5% H_2 +He, N_2 e ar sintético, a tendência prevista pelos resultados de modelagem computacional é observada nos experimentos, ou seja, a mistura 5% H_2 +95%He é mais eficiente na redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ do que as outras duas.

4.3.6.2. $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$

As medidas de EXAFS e XEOL nas amostras dopadas com Dy^{3+} foram realizadas excitando na borda L_{III} do Ba e na borda L_{III} do Dy. Nas *Figuras 4.36 e 4.37* podemos ver os espectro de luminescência óptico XEOL excitado com energias em torno da bordas L_{III} do Ba e Dy, respectivamente. Em ambos os casos, a intensidade de emissão do Dy^{3+} aumenta com o aumento da energia de excitação. Os espectros têm quatro picos característicos da emissão do íon de Dy^{3+} . Os dois primeiros picos em 512,3 nm e 577,1 nm correspondem às transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, respectivamente. A emissão ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ é magneticamente permitida e quase não varia com a intensidade do campo do cristalino em torno do íon Dy (Cavalli et al., 2002)(Gu et al., 2004). Por outro lado, a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ é uma transição de dipolo elétrico que é sensível ao ambiente. Quando o íon Dy^{3+} está localizado em um sítio de baixa simetria (sem um centro de inversão), esta emissão é intensa no espectro de emissão (transição hipersensível). Portanto, os íons de Dy^{3+} estão ocupando sítios de baixa simetria uma vez que a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ é mais forte do que a transição o dipolo magnético ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, como podemos ver nas *Figuras 4.36 e 4.37*. Esta conclusão está de acordo com os valores dos parâmetros de campo cristalino obtidos da modelagem computacional, mostrados na seção 4.2.6.

Os dois picos em 662,9 nm e 752,8 nm correspondem às transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ do íon Dy^{3+} , respectivamente. Em geral, as linhas de emissão dos íons terras raras são estreitas, devido ao efeito de blindagem da camada d, mas no espectro de emissão é observada uma banda larga. Isso devido ao desdobramento observado em cada uma das transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 11/2, 13/2, 15/2$). Dos cálculos de modelagem computacional (seção 4.2.6), pode-se ver que a largura do desdobramento das transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ é de cerca de 31,6 e 33,8 nm, respectivamente, e para as

transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ é de cerca de 37,9 e 45,1 nm, respectivamente.

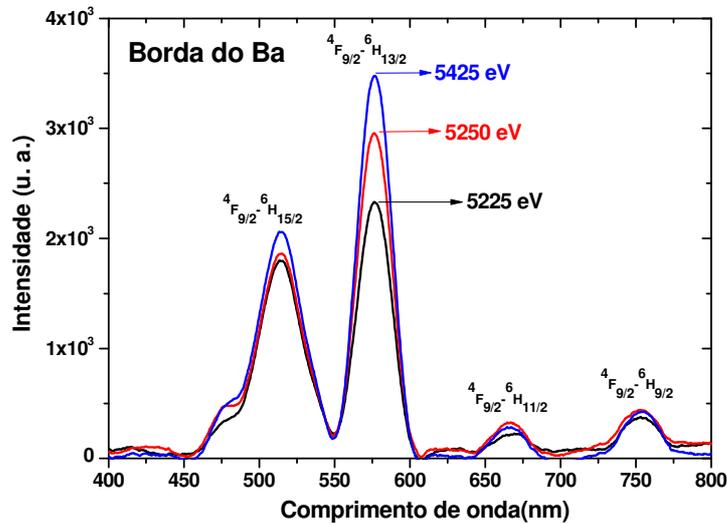


Figura 4.36 – Espectro XEOL excitado na borda L_{III} do Ba.

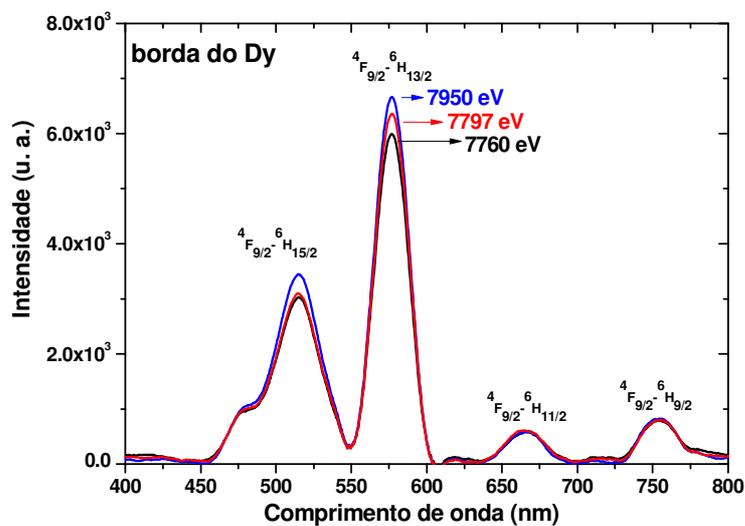


Figura 4.37 – Espectro XEOL excitado na borda L_{III} do Dy.

Na literatura não é relatado o espectro de emissão do $BaAl_2O_4$ dopado Dy^{3+} , mas é encontrado para o Dy^{3+} em outros aluminatos como $SrAl_2O_4$ e $CaAl_2O_4$. O pico intenso observado em 577,1 nm está de acordo com a emissão 577 nm observado no espectro de fotoluminescência do $CaAl_2O_4:Dy^{3+}$ relatado por Liu et al. (Liu et al., 2005), e perto de 570 nm observada no espectro de radioluminescência do $SrAl_2O_4$:

Eu²⁺, Dy³⁺ relatado por Montes et al. (Montes et al., 2010). Outro pico menos intenso em 662,9 nm, atribuída à transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, esta próximo do valor 668 nm encontrado por Liu et al. (Liu et al., 2005). A pequena diferença encontrada no comprimento de onda de emissão entre os outros trabalhos experimentais e esse é devido à diferença na simetria local das redes dos outros aluminatos. Vários autores (Takeyama et al., 2004)(Su et al., 2007)(Li et al., 2007) observaram a transição típica da Dy em outros materiais.

Nas Figuras 4.38 e 4.39 são mostrados a área sob a curvas dos espectros de luminescência óptico XEOL como função de energia de raios X quando a amostra de BaAl₂O₄: Dy³⁺ é excitada em torno da bordas L_{III} do Ba e L_{III} do Dy, respectivamente, utilizando o modo de transmissão. Na região da borda de absorção, a intensidade dos fótons de raios X aumenta abruptamente como tipicamente observada nos espectros de XANES. A área sob o espectro XEOL aumenta com o aumento da energia do fóton e com um salto na região da borda em ~ 5247 eV (borda L_{III} do Ba) e em ~ 7790 eV (borda L_{III} do Dy). Isto significa que a intensidade da luminescência depende da energia de excitação. Esse comportamento pode ser explicado em termos de processos secundários de excitação. Descrito com mais detalhes na discussão, no capítulo seguinte.

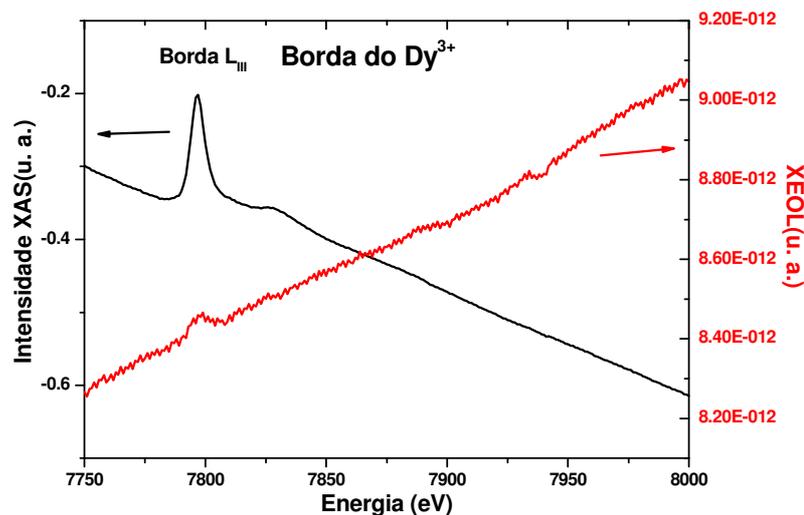


Figura 4.38 – Curva de XAS e XEOL do BaAl₂O₄:Dy³⁺ excitada na região da borda L_{III} Ba.

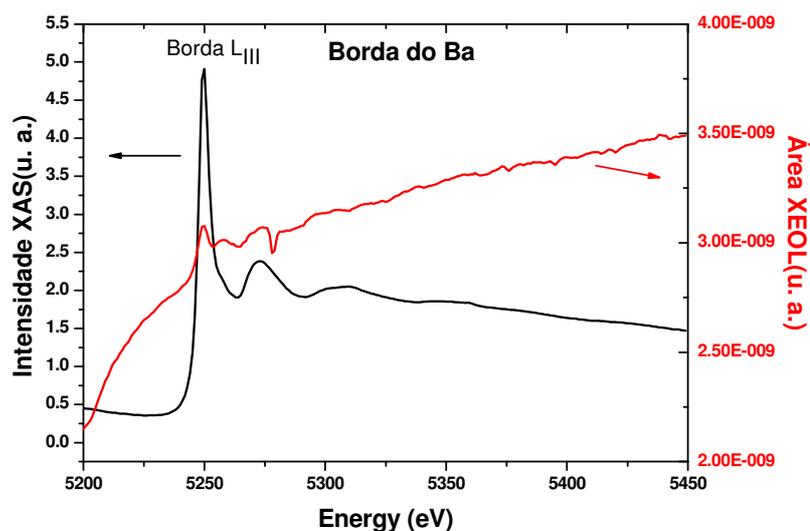


Figura 4.39 – Curva de XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$ excitada na região da borda L_{III} do Dy.

4.3.6.3. $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$

As últimas medidas usando luz síncrotron foram realizadas para as amostras dopadas com Ce^{3+} . Nesta amostras, além de obtidas as medidas de EXAFS e XEOL, também foram obtidas as medidas do tempo de vida, no modo single bunch, no LNLS. A dependência espectral de luminescência óptica XEOL em energias de excitação perto das bordas L_{II-III} do Ba e L_{III} do Ce no $BaAl_2O_4$ medido à temperatura ambiente, são mostrados na *Figura 4.40*.

No espectro da amostra pura não é observado nenhuma linha de emissão. Para a amostra dopada, são observadas duas bandas intensas e largas de emissão em torno de 380 nm e 515 nm e uma banda larga e pouco intensa em torno de 725 nm. Essa emissão menos intensa é causada por transições entre os níveis ($5d^1$) do estado excitado do Ce^{3+} . As linhas mais intensas são causadas por transições do estado excitado ($5d^1$) para o estado desdobrado $^2F_{5/2,7/2}$ componente do estado fundamental ($4f^1$) do Ce^{3+} . A existência de duas bandas largas associados à transição $5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$ é um indicativo de que existem pelo menos dois sítios não-equivalentes do Ce^{3+} na amostra.

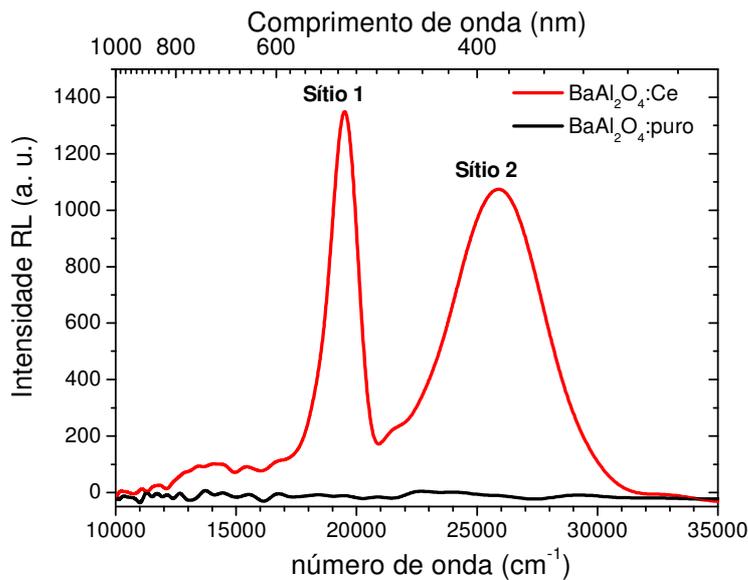


Figura 4.40 – Espectro XEOL excitado na borda $L_{III,II}$ do Ba e Ce L_{III} do Ce.

As transições $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$ do Ce^{3+} são permitidas por dipolo elétrico e sensíveis a mudanças na simetria do sítio, influenciando assim, o campo cristalino (Dorenbos, 2002). Sendo assim, a grande mudança na simetria local do dopante causada pela necessidade de mecanismo de compensação de carga para a neutralidade das cargas, resulta em diferenças na intensidade e deslocamento de sua emissão. Na seção 4.2.4, os resultados de modelagem computacional mostram que o Ce^{3+} prefere ser incorporado no sítio Ba compensado por oxigênio intersticial e que o Ce^{3+} pode ser substituído em dois sítios não simétrico do Ba. A diferença na simetria local de ambos sítios do Ce é muito grande, possivelmente causada pela proximidade dos oxigênio intersticiais, necessários na compensação de cargas. Esse ânion intersticial está mais próximo a um dos Ce do que no outro. Essa diferença na simetria pode ser observada na Figura 4.41, onde ambos os sítios do Ce são esquematicamente mostrados (sítio 1 e sítio 2) com o primeiro oxigênios vizinhos obtidos após minimização de energia da rede da simulação computacional. O desdobramento do campo cristalino para os níveis $5d^1$ e $4f^1$ será diferente para estes dois sítios de Ce. A divisão do estado fundamental 2F do Ce^{3+} no sítio 1 e 2 pode ser confirmado através de um método descrito na seção 3.2. Tais cálculos serão realizados em trabalhos futuros.

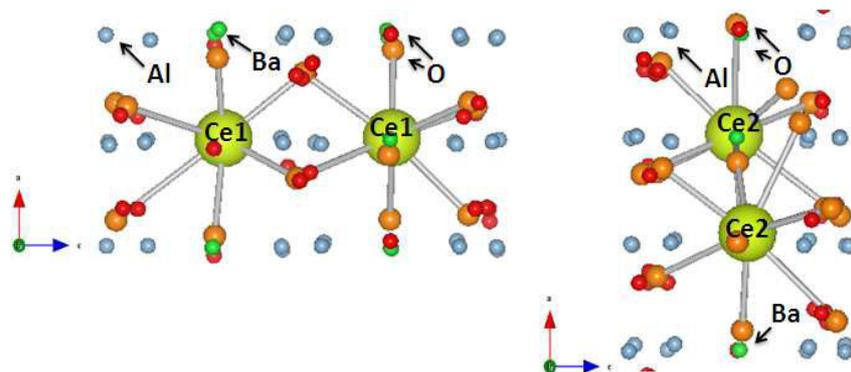


Figura 4.41 – Ambos os sítios de Ce e os primeiros oxigênios vizinhos.

A influência do sítio também pode ser observada quando o Ce é encontrado como dopante em diferentes matrizes hospedeiras. No trabalho de Mares et al. (Mares et al., 2004), os espectros de emissão de vários cristais cintiladores dopado com Ce são relatados. Eles mostraram que, no YAP: Ce, as transições $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$ ocorrem entre 310-420 nm e nas matrizes de YAG: Ce e LuAG: Ce as emissões são encontradas entre 490-630 nm. Esses resultados confirmam que, dependendo da simetria local do dopante a região onde as bandas de emissão $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$ estão localizados podem ser diferentes.

Estudos anteriores de Jia et al. (Jia et al., 2002) no $BaAl_2O_4$ relataram dois picos de emissão em 402 e 450 nm atribuída a dois sítios diferentes, quando a amostra é excitada com luz UV. Estes resultados se encaixam bem com emissão de banda atribuída a ${}^5D_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de transição (380 nm). Medidas de fotoluminescência realizadas por Suriyamurthy et al. (Suriyamurthy e Panigrahi, 2007) mostram uma banda larga com máximo em 350 nm, além de um ombro a 298 nm, também atribuído à presença de Ce^{3+} em dois sítios diferentes, que esta de acordo com o pico mais intenso observado em 380 nm.

Na Figura 4.42 podemos ver o espectro de XAS do $BaAl_2O_4: Ce^{3+}$ excitado na região que passa através das bordas L_{II-III} do Ba e L_{III} do Ce. O espectro é dominado por dois picos intensos em aproximadamente 5249 eV e 5626 eV, atribuídos a borda L_{II} e L_{III} do Ba, respectivamente. Por outro lado, a borda L_{III} do Ce é observada como um pico suave em cerca de 5735 eV, devido a superposição de EXAFS região da borda L_{III} do Ba. Todos os espectros foram medidos no modo de transmissão.

A área sob a curva do espectro XEOL, obtido simultaneamente com o espectro XAS, aumenta com o aumento da energia dos fótons. O aumento do espectro de luminescência óptico XEOL é devido a uma série de processos que ocorrem simultaneamente, e que serão descritos na discussão no capítulo seguinte.

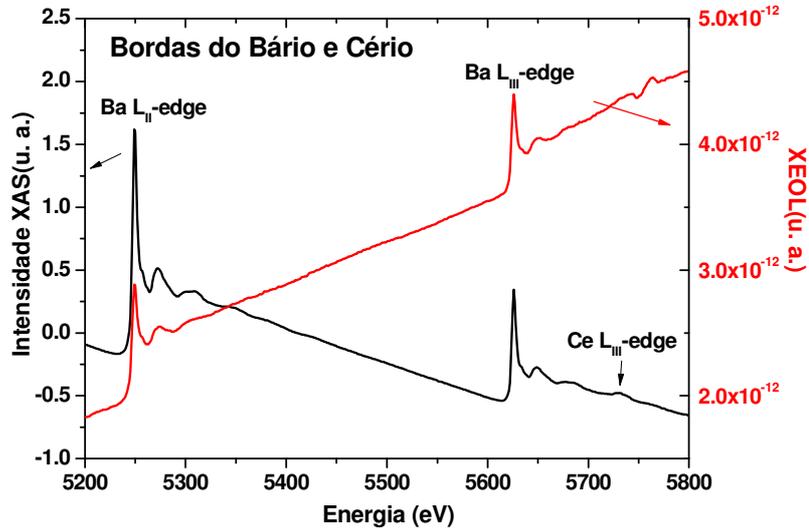


Figura 4.42 – Curvas XAS e XEOL do $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$ excitado na região das bordas L_{II-III} do Ba e L_{III} do Ce.

O tempo de vida de cintilação da amostra $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$ foram medidos utilizando o modo de pacote único (*single bunch*) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As curvas de tempo de decaimento do $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$ medido à temperatura ambiente, sob a excitação de raios X é mostrado na *Figura 4.43*. O comportamento da curva de decaimento pode ser ajustado assumindo um modelo de um único tempo de decaimento numa lei exponencial simples, de acordo com a seguinte equação:

$$I(t) = I(\infty) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.9)$$

em que $I(t)$ representa a intensidade de luminescência no instante t , A é uma constante referente a amplitude do sinal, $I(\infty)$ representa a luminescência residual após um tempo muito longo e τ é o tempo de decaimento característico da lei exponencial. O ajuste da curva fornece um tempo de decaimento característico de $(44,3 \pm 0,2)$ ns (*Figura 4.43*). Esse é um valor típico para o tempo de decaimento para o íon de Ce^{3+} já que a transição

$5d^1 \rightarrow ^2F_{7/2,5/2}$ é permitida por dipolo elétrico. O valor obtido neste trabalho está de acordo com o tempo de decaimento do Ce^{3+} observado em vários outros trabalhos. O Ce^{3+} usualmente mostra rápida luminescência com tempo de decaimento típico de 15 a 100 ns. Tal tempo de decaimento rápido foi relatado no YAP: Ce (Mares et al, 2003)(25-30ns), YAG: Ce (58 ns) (Nikl et al, 2000) LuAG: Ce (50 ns) (Nikl et al., 2000), LaCl₃: Ce (25 ns) (Pei et al, 2007), LiBaF₃: Ce (70 ns) (Combes et al, 1997), LiYF₄: Ce (65 ns) (Geslandd et al. 1997), LuAlO₃: Ce (17,1-21,4 ns) (Dujardin et al,1997). Assim, o BaAl₂O₄ está entre os cintiladores mais rápidos a base de Ce^{3+} e um candidato promissor para cristais de cintilação usados em detectores de resposta rápida.

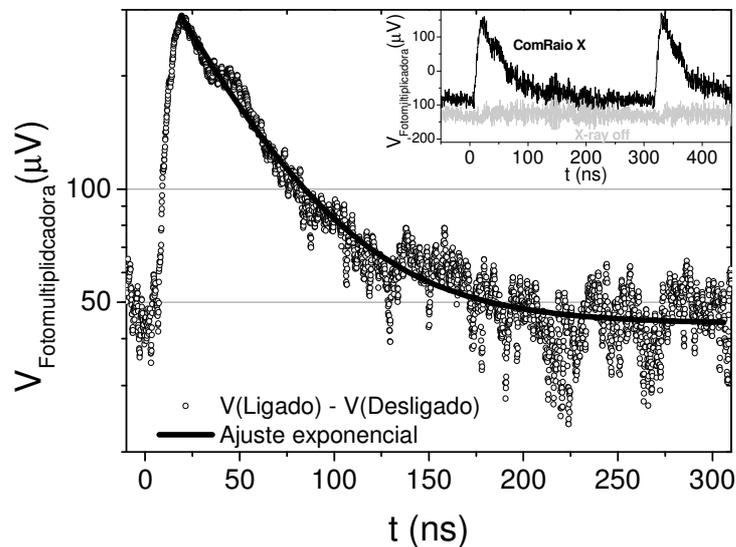


Figura 4.43 – Curva do tempo de vida do BaAl₂O₄:Ce

Um resultado interessante mostrado na *Figura 4.43* é que a intensidade não reduz a zero, após os pulsos e durante a janela de tempo de ~300 ns entre os pulsos de excitação. Esta é uma indicação de que a emissão XEOL também tem um componente de fosforescência lenta, com um tempo de decaimento maior do que 300 ns, quando excitado com radiação síncrotron, mas que essa componente é menor do que ~17% do sinal de pico. Para aplicações práticas, essa componente lenta não irá afetar o tempo de resolução global do cintilador uma vez que é fraco o suficiente para ser considerada como parte da contagem do fundo do detector.

CAPÍTULO 5 – Discussões

5. DISCUSSÕES

5.1. $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$

5.1.1. Mecanismo de emissão XEOL

Os principais resultados obtidos nas amostras dopadas com Eu podem ser resumidos da seguinte forma: i- O íon de Eu é incorporado na matriz do $BaAl_2O_4$ principalmente na forma trivalente, mas uma pequena quantidade de Eu^{2+} também está presente; ii- Ambos Eu^{3+} e Eu^{2+} estão localizados em dois sítios de Ba não-equivalentes, iii- Irradiação com raios X reduz grande parte do Eu^{3+} para Eu^{2+} e como, nestas condições o segundo não é estável na matriz, retorna a forma Eu^{3+} ; iv - Durante a irradiação emissões típicas do Eu^{2+} e do Eu^{3+} foram observadas e sua intensidade depende da energia do fóton incidente: enquanto a emissão XEOL do Eu^{2+} sempre aumenta como o aumento de energia de raios X, a intensidade de emissão luminescência óptica XEOL do Eu^{3+} é aproximadamente constante para os fótons de raios X em torno da borda L_{III} do Eu e sofre uma ligeira diminuição para energia dos fótons de raios X em torno da borda L_{III} do Ba.

As duas principais questões que surgem a partir desses resultados são: 1 - Qual é o processo que converte Eu^{3+} para Eu^{2+} para gerar uma forte emissão de Eu^{2+} durante a irradiação? 2 - Por que a intensidade das emissões de Eu^{2+} tem um comportamento diferente ao que é observado para as emissões Eu^{3+} ? Na seqüência da discussão, vamos usar os resultados da seção 4.2.4 de modelagem computacional de que ambas as espécies de Eu^{3+} e Eu^{2+} são incorporados na matriz em dois sítios não equivalentes de Ba^{2+} e, para Eu^{3+} , o mecanismo de compensação de carga é fornecida através de O_i , como apresentado.

A presença da emissão característica do Eu^{2+} e do Eu^{3+} nos espectros de luminescência óptica XEOL não pode ser explicada apenas pela existência no material de ambas as espécies iônicas antes da irradiação com raios X, como apontado pelos resultados na *Figura 4.23* na seção 4.3.5. As intensidades relativas das bandas de luminescência dos Eu^{2+} e do Eu^{3+} são muito diferentes quando as amostras são excitadas com luz UV-visível ou com raios X (como exemplo, ver *Figura 4.27*). A única maneira de explicar essa diferença é considerar que Eu^{3+} está sendo reduzido para

Eu^{2+} durante a irradiação. Mas o ambiente local dos íons Eu^{3+} não deve ser o mesmo que a simetria local do íon Eu^{2+} . O Eu^{3+} substituindo no sítio de Ba exige compensação de carga que não é o caso do Eu^{2+} . Os resultados de modelagem computacional revelaram que o principal mecanismo de compensação de cargas é um O_i localizado nas proximidades do Eu^{3+} . Assim, o processo que reduz grande parte do Eu^{3+} para Eu^{2+} sob irradiação de raios X também tem que neutralizar o O_i que acompanha o Eu^{3+} . Uma possibilidade é que os elétrons gerados após a absorção de raios X são armadilhados no Eu^{3+} , enquanto buracos geram centros do tipo V_K , isto é, uma molécula de O_2^{3-} formado por um ânion O^{2-} normal da rede e um O_i armadilhando um buraco. Assim, o Eu^{2+} produzido através de raios X, certamente, terá uma simetria local diferente do que Eu^{2+} incorporado durante a produção do BaAl_2O_4 . Isso explica por que as duas bandas de emissão devido à excitação com raios X encontradas neste trabalho relacionados com Eu^{2+} estão em uma posição diferente em relação ao trabalho de Peng et al. (Peng et al., 2007). Este modelo também explica porque o Eu^{2+} não é estável após cessar a irradiação. O elétron armadilhado no Eu^{2+} e o buraco armadilhado no centro V_K , devido à proximidade, se recombinam recuperando o estado original do material anterior à irradiação. O que é observado é que nem todo Eu^{3+} é convertido em Eu^{2+} durante a irradiação e isso deve estar relacionado com a quantidade de centros V_K que são possíveis de ser estabilizados na rede do BaAl_2O_4 .

A emissão radioluminescence é, assim, formada pela excitação do Eu^{3+} e Eu^{2+} que são produzidos durante a irradiação, após a absorção por camadas internas. Considerando o primeiro caso em que a amostra é excitada com raios X em torno da borda L_{III} do Ba, os íons Ba absorvem os raios X e uma cascata de processos é desencadeada pela presença de elétrons na banda de condução e buracos no núcleo do Ba. Numa primeira fase, dois principais processos podem acontecer nas camadas internas do Ba: i- Elétrons de uma camada M preenchem o buraco na camada L_{III} liberando raios X característicos (linhas L_α e L_β de fluorescência de raio X do Ba), ii- Processo Auger que envolve a recombinação de um elétron da camada M com um buraco da camada L e a energia liberada é absorvida por outro elétron numa camada M que é ejetado para a banda de condução, esse elétron secundário deixa um segundo buraco na camada M dos íons do Ba. Esses processos podem ser repetidos várias vezes até que os buracos criados subam para perto do topo da banda de valência. Em contrapartida, um número de elétrons foi gerado na banda de condução, que decaem

para o fundo da banda através de espalhamento inelástico elétron-elétron (Pedrine et al, 2005). Este último processo também gera elétrons extras na banda de condução por transferência de energia e momento a elétrons do topo da banda de valência, produzindo, por conseguinte, buracos extras na banda de valência. Na *Figura 5.1*, toda essa cascata de eventos é representada como estágio I.

Muitos dos elétrons agora na parte inferior da banda de condução recombina com os buracos na parte superior da banda de valência, e algumas recombinações delas vão produzir fótons que podem excitar diretamente o Eu^{2+} e/ou íons do Eu^{3+} . As espécies de Eu excitadas decaem para o estado fundamental emitindo os espectros XEOL: o Eu^{2+} decai do estado excitado $4f^65d^1$ para o estado fundamental $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) gerando uma banda de emissão larga em torno de 500 nm, e o Eu^{3+} no estado excitado 5D_0 decai para o estado fundamental $^7F_{0,4}$ emitindo as linhas em torno de 600-700nm. Isso é indicado pela sigla ET (transferência de energia) na *Figura 5.1* e todos os processos de decaimento Eu estão marcados como estágio II na *Figura 5.1*. Assim, a pergunta 1 relacionada a forma de conversão $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ é respondida.

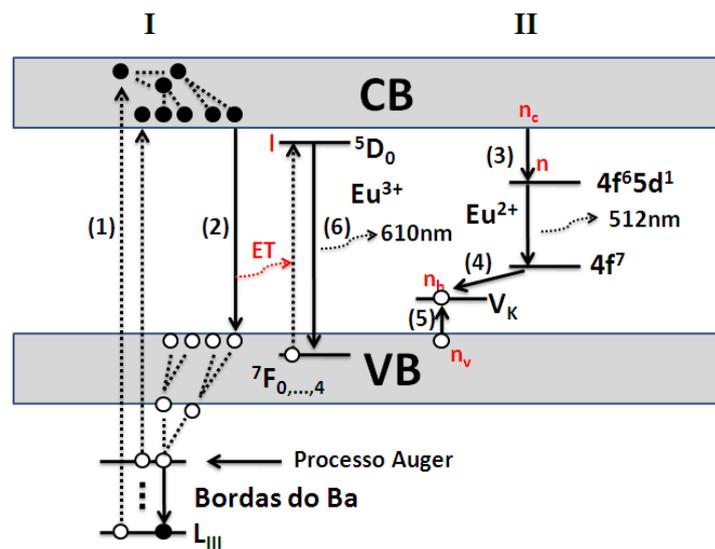


Figura 5.1 – Mecanismo XEOL do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$.

Alguns dos elétrons existentes na banda de condução podem ser apenas presos no íon Eu (acompanhado pelo buraco que está sendo prendido no centro V_K , como discutido acima), e que o processo de armadilhamento produzirá o Eu^{2+} no estado excitado, como indicado pelo processo II na *Figura 5.1*. Isto irá produzir Eu^{2+} extra no estado excitado e também reforçar as bandas de emissão devido ao Eu^{2+} , como observado na *Figura 4.29*. Quando a energia dos fótons de raios X aumenta, a energia

cinética dos fotoelétrons primários aumenta e isso irá aumentar a probabilidade de um espalhamento inelástico elétrons-elétrons que, por sua vez, irá aumentar o número de elétrons na banda de condução. O aumento da concentração de elétrons na banda de condução indica que a probabilidade dos íons de Eu^{3+} armadilharem elétrons reduzindo para Eu^{2+} vai aumentar, gerando, como consequência, um aumento das emissões devido aos íons Eu^{2+} , como observado na *Figura 4.29*. Todos esses processos produzem uma redução na emissão do Eu^{3+} pois o número de espécies trivalentes tende a diminuir com o aumento de elétrons na banda de condução, como também observado na *Figura 4.30*. Assim, a pergunta 2 relacionada com comportamento diferente das intensidade das emissões do Eu^{2+} e Eu^{3+} é respondida.

O modelo atual que descreve a eficiência de cintilação criado pela absorção de um fóton de até 1 MeV é relatado na literatura por (Bizarri, 2010):

$$\eta = N_{e/h} S Q = \frac{E_{\text{incidente}}}{E_{e/h}} S Q = \frac{E_{\text{incidente}}}{\beta E_g} S Q \quad (5.1)$$

onde $N_{e/h}$, S e Q é o número de pares elétron/buraco criado durante a fase de multiplicação, a eficiência do processo de transferência, e a eficiência quântica do centro luminescente, respectivamente. $E_{\text{incidente}}$ e $E_{e/h}$ é a energia do fóton incidente e a energia necessária para criar um par elétron/buraco, respectivamente. $N_{e/h}$ é estimado como sendo proporcional ao *gap* do material E_g , com β , uma constante proporcionalidade, que varia entre 2 e 3. A expressão acima para $N_{e/h}$ é considerado como uma aproximação para o números de pares elétrons-buracos gerados com fótons de energia de até 1 MeV. Mas, para raios X com energia de fóton de poucos keV, o $N_{e/h}$ dependerá fortemente da energia de raios X e dos elementos químicos que formam o material. Para esses casos, o presente trabalho propõe que a energia necessária para criar um par elétron-buraco não depende apenas da $E_{\text{incidente}}$, tal como descrito na equação 5.1, mas que deve incluir todos os outros processos que contribuem para a criação do par elétron–buraco, como o efeito fotoelétrico e o processo Auger. O modelo para o $N_{e/h}$ é dado como segue:

$$N_{e/h} = \Phi_E \mu(E_{\text{incidente}}) \cdot \left[1P_{Pe} + 2P_A + B(E_{\text{incidente}} - E_{\text{borda}}) / \beta E_g \right] \quad (5.2)$$

onde Φ_E é o fluxo de fótons que chega a amostra, $\mu(E_{\text{incidente}})$ é o coeficiente de absorção. O produto $\Phi_E \cdot \mu(E_{\text{incidente}})$ representa então a densidade, por unidade de tempo,

de fótons absorvido a partir do feixe incidente. Este termo vezes a energia de cada foton da então a densidade de energia absorvida por unidade de tempo. O termo em parênteses, por outro lado, representa o número médio de pares elétron-buraco formado por fóton absorvido. P_{Pe} e P_A são as probabilidades relativas de fluorescência de raios X ou processos Auger, respectivamente. Cada fóton absorvido que produz fluorescência de raios X de emissão gera um par elétron-buraco. Para o processo Auger dois pares elétron-buraco são formados por fóton absorvido. A probabilidade relativa entre esses dois processos depende do número atômico do elemento, como mostrado na *Figura 5.2*. O terceiro processo que contribui para a formação de pares elétron-buraco é o espalhamento inelástico elétron-elétron para o qual propomos uma regra de simples relação entre a energia cinética líquida do fotoelétron promovido para a banda de condução e a energia necessária para gerar uma par elétron-buraco que é considerado βE_g . Todos estas etapas são representados na *Figura 5.1* como processo I.

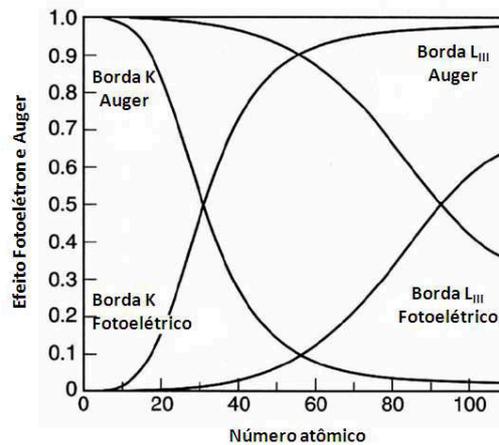


Figura 5.2 – Comparação dos efeitos fotoelétricos e Auger em função do número atômico para as bordas de absorção K e L_{III} (Attwood, 2000).

O espectro de luminescência óptico XEOL, visto no capítulo dos resultados, é formado pelas emissões do Eu^{3+} e Eu^{2+} . Deste modo, a eficiência deverá ter dois termos associado a cada uma das espécies luminescentes, como segue:

$$\eta^T(E_{\text{incidente}}) = \eta^{\text{Eu}^{2+}}(E_{\text{incidente}}) + \eta^{\text{Eu}^{3+}}(E_{\text{incidente}}) \quad (5.3)$$

onde η^T é a eficiência total do processo XEOL e, $\eta^{\text{Eu}^{2+}}$ e $\eta^{\text{Eu}^{3+}}$ é a eficiência dos centro luminescentes do íons do Eu^{2+} e Eu^{3+} , respectivamente. A concentração dos dois sítios luminescente do Eu mudam com a energia incidente ($E_{\text{incidente}}$) devido ao processo de

redução-oxidação relacionado com o armadilhamento e desarmadilhamento de portadores, conforme discutido nos parágrafos anteriores. Então a concentração dos centros deve ser levada em conta para o cálculo da eficiência de luminescência de cada um dos centros. A concentração de centros Eu^{2+} é diretamente proporcional ao número de elétrons armadilhados $n(E_{\text{incidente}})$. Considerando que a emissão do Eu^{3+} é associada com a transferência de energia da recombinação direta de elétron da banda de valência com buracos da banda de condução, representaremos $l(E_{\text{incidente}})$, o número de Eu^{3+} que foram excitados por unidade de tempo. Portanto, a eficiência XEOL pode ser descrita por:

$$\eta^T(E_{\text{incidente}}) = Q^{\text{Eu}^{2+}} n(E_{\text{incidente}}) + Q^{\text{Eu}^{3+}} l(E_{\text{incidente}}) \quad (5.4)$$

A fim de obter a relação entre o número de elétrons n e l no estado excitado dos centros luminescentes e de todo o processo envolvido na emissão XEOL, quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba, foram obtidas as equações de taxa de acordo com a *Figura 5.1*. O processo total pode ser descrito por um conjunto de equações diferenciais simultâneas que descrevem o tráfego de portadores de carga entre: i- As bandas de condução e de valência, ii- As carga armadilhadas e iii- Centro de recombinação. Para obter as equações, os seguintes processos foram levados em conta:

1. Os fótons incidentes criam pares elétron-buraco via fluorescência de raios X, elétrons Auger e espalhamento inelástico de elétrons, como descrito pela equação 5.2;
2. Recombinação direta dos elétrons e buracos que podem excitar o Eu^{3+} ;
3. Elétrons na banda de condução podem ser presos em armadilhas do Eu^{3+} , gerando Eu^{2+} no estado excitado, que decai para o estado fundamental produzindo luminescência característica do Eu^{2+} ;
4. Buracos são armadilhados em centros de V_k acompanhando os elétrons armadilhados nos centros do Eu^{2+} ;
5. Elétrons de Eu^{2+} e buracos nos centros V_k recombina através de túnelamento;

6. Decaimento do estado excitado do Eu^{3+} para o estado fundamental produzindo as emissões ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ características do Eu^{3+} emissões.

Todos esses processos são marcados na *Figura 5.1* de acordo com a ordem acima citada. Para cada um dos processos há um fator de probabilidade definida de forma que a probabilidade do processo acontecer é apenas a constante de probabilidade vezes a concentração de níveis disponíveis de início e fim para ambos os elétrons e buracos. Como exemplo, a recombinação elétron-buraco direta é dada por $\sigma_2 n_c n_v$, onde n_c é a concentração de elétrons na banda de condução, n_v é a concentração de buracos na banda de valência e σ_2 é o coeficiente de probabilidade associada a este processo (número 2 na *Figura 5.1*). A captura dos elétrons no níveis do Eu^{2+} é dada por $\sigma_3 n_c (c - n - l)$, onde n_c é o mesmo que acima, n é a concentração de elétrons já armadilhados em Eu^{2+} , l é a concentração de Eu^{3+} no estado excitado, c é a concentração total de Eu^{3+} dissolvidos na matriz e σ_3 é o coeficiente de probabilidade. Neste caso, a probabilidade precisa levar em conta a quantidade de sítios de Eu^{2+} "vazio" que é dada pelo termo $(c - n - l)$, a diferença entre a quantidade total de Eu^{3+} na matriz e do Eu^{3+} ou no estado excitado ou aqueles que já foram convertidos para Eu^{2+} por captura de elétrons. Deste modo, podemos descrever a taxa dos portadores de carga a partir das 6 equações a seguir:

$$(i) n_c + n = n_v + n_h$$

$$(ii) \frac{dn_c}{dt} = \sigma_1 - \sigma_2 n_c n_v - \sigma_3 n_c (c - n - l)$$

$$(iii) \frac{dn}{dt} = \sigma_3 n_c (c - n - l) - \sigma_4 n n_h$$

$$(iv) \frac{dl}{dt} = \sigma_2 n_c n_v (c - n - l) - \sigma_6 l$$

$$(v) \frac{dn_h}{dt} = \sigma_4 n_v (c/2 - n_h) - \sigma_3 n_v n_c$$

$$(vi) \frac{dn_v}{dt} = \sigma_1 - \sigma_5 n_h (c/2 - n_h)$$

Em que:

n_c : Concentração de elétrons na banda de condução;

n : Concentração de elétrons armadilhados no estado excitado do $\text{Eu}^{2+}(4f^65d^1)$;

n_h : Concentração de buracos armadilhados no centro V_k ;

n_v : Concentration de buracos na banda de valência

l : Concentração de elétrons armadilhados no estado excitado do $\text{Eu}^{3+}(4f^7)$;

c : Concentração de Eu incorporado na matrix;

σ_1 : Taxa de criação de pares elétron-buracos;

σ_2 : Probabilidade de recombinação dos elétrons da banda da condução e buracos na banda de valência;

σ_3 : Probabilidade de Transição do elétron da banda de condução em ser armadilhado no estado excitado do Eu^{2+} ;

σ_4 : Probabilidade de recombinação do elétron da banda condução e o centro V_k ;

σ_5 : Probabilidade de recombinação do centro V_k e a banda de valência;

σ_6 : Probabilidade de recombinação do elétron do centro luminescente do (Eu^{3+}) e a banda de valência;

τ : Probabilidade de transferência de energia entre a recombinação elétron-buraco e a excitação do Eu^{3+} ;

Este sistema de seis equações diferenciais acopladas pode ser reduzido para 3 levando em conta a neutralidade de carga (equação (i)) e admitindo que o número de elétrons presos em no sítios do Eu^{2+} , n , deve ser sempre o mesmo que o número de buracos presos nos centros V_k , n_h , como discutido anteriormente. Ou seja:

$$n = n_h \qquad n_c = n_v \qquad (5.5)$$

Usando estas duas condições, o sistema de equações diferenciais simultâneas é reduzido para apenas três:

$$(vii) \quad \frac{dn_c}{dt} = \sigma_1 - \sigma_2 n_c n_v - \sigma_3 n_c (c - n - l)$$

$$(viii) \frac{dn}{dt} = \sigma_3 n_c (c - n - l) - \sigma_4 n n_h$$

$$(ix) \frac{dl}{dt} = \sigma_2 \tau n_c n_v (c - n - l) - \sigma_6 l$$

Este ainda é um sistema muito complexo de equações diferenciais acopladas que só podem ser resolvido numericamente. As condições iniciais são de que em $t = 0$, i. e., antes que o feixe de raios X incida sobre a amostra, não há elétrons na banda de condução ou nas armadilhas de elétrons. Além disso, a concentração de centros de Eu^{3+} no estado excitado no tempo $t = 0$ deve ser zero:

$$n_c(0) = 0 ; n(0) = 0 ; l(0) = 0 \quad (5.6)$$

Uma hipótese razoável é que o tempo de irradiação é sempre muito maior do que qualquer um dos tempos característicos dos 6 processos envolvidos na emissão XEOL. Isso é especialmente verdadeiro para os resultados obtidos no presente trabalho onde o tempo típico para cada energia do fóton incidente, durante uma varredura da energia, é de cerca de 2-4s. Isto significa que a amostra pode ser considerada sempre em condições de equilíbrio para cada medida de energia de raio X. Então podemos considerar que os valores de n , n_c e l que nos interessam são aqueles correspondentes à solução das equações para $t \rightarrow \infty$, ou seja, no equilíbrio termodinâmico entre absorção de radiação do feixe e emissão da energia absorvida. Se o sistema está em equilíbrio podemos escrever:

$$\frac{dn_c(\infty)}{dt} = 0 ; \frac{dn(\infty)}{dt} = 0 ; \frac{dl(\infty)}{dt} = 0 \quad (5.7)$$

As condições (5.6) e (5.7) reduzem as equações (vii)-(ix) ao seguinte conjunto de equações:

$$(x) 0 = \sigma_1 - \sigma_2 n_c^2 - \sigma_3 n_c (c - n - l)$$

$$(xi) 0 = \sigma_3 n_c (c - n - l) - \sigma_4 n^2$$

$$(xii) 0 = \sigma_2 \tau n_c^2 (c - n - l) - \sigma_6 l$$

Agora temos um sistema de equações acopladas onde a solução é possível. No entanto, elas vão nós dar equações quárticas em n_c ou n que não são muito fáceis de

interpretar. Entretanto, podemos construir uma solução para as equações com uma forma mais fácil de interpretar se considerarmos que existe uma competição entre o processo de captura de elétrons no centros do Eu^{2+} e a recombinação direta e esta competição pode ser representada por uma probabilidade relativa dos dois processos mediada por um fator x de ponderação, através da seguinte relação:

$$\sigma_2 n_c^2 = x \sigma_3 n_c (c - n - l) \quad (5.8)$$

as equações (x)-(xii) podem ser resolvidas dando simultaneamente o seguinte resultado:

$$n_c = \sqrt{\frac{x \sigma_1}{(x+1) \sigma_2}} \quad (5.9)$$

$$l = \frac{\sigma_2 \tau n_c^2 (c - n)}{(\sigma_2 \tau n_c^2 + \sigma_6)} \quad (5.10)$$

$$n = K \left(\sqrt{1 + \frac{2c}{K}} - 1 \right) \quad \text{com} \quad K = \frac{\sigma_3 \sigma_6 n_c}{2 \sigma_4 (\sigma_2 \tau n_c^2 + \sigma_6)} \quad (5.11)$$

O uso do parâmetro x torna as soluções para n_c , n e l muito mais simples de interpretar em termos do processo físico envolvido na emissão XEOL. A Equação 5.9, como exemplo, mostra que a concentração de equilíbrio de elétrons na banda de condução (e, como consequência, os buracos na banda de valência) dependerá apenas da razão entre as probabilidades de criação de pares elétron-buraco (processo 1) e a recombinação direta de pares elétron-buraco (processo 2) vezes a probabilidade de armadilhamento de cargas (processo 3), representado pelo parâmetro x . Embora este seja um resultado esperado a partir do ponto de vista dos fenômenos físicos envolvidos aqui, o que surpreende é que a dependência da concentração é com a raiz quadrada da razão entre essas probabilidades. Outra característica interessante é que todas as três concentrações n_c , n e l dependem da energia dos fótons incidentes, através σ_l . Que é uma característica importante que permitirá concetar o modelo diretamente com os resultados experimentais da XEOL.

Conhecendo a concentração de equilíbrio, n e l , em função dos fótons incidente, é possível avaliar a eficiência de luminescência dos dois centros luminescente Eu^{3+} e Eu^{2+} , proporcionando o conhecimento da eficiência quântica dos centros de luminescência. De modo, as curvas teóricas obtidas a partir das equações 5.9 a 5.11

com os resultados são comparadas com as curvas experimentais mostradas na *Figuras 4.29*. Todos os parâmetros das equações 5.9 a 5.11 não são facilmente acessíveis e a maioria deles são muito difíceis de avaliar. Sendo assim, é possível, pelo menos, analisar o comportamento qualitativo da eficiência de luminescência relativa de ambos os íons de Európio. Inicialmente, foi considerado $\sigma_2=\sigma_3=\sigma_4=\sigma_5=\sigma_6=0,1$, $B=0,3$, $\Phi_E=I_0$, $\mu=\exp.$, $P_{PE}=0,2$, $P_A=0,8$, $\beta=2$, $E_g=6,5$ e $x=10$, o que significa que no material, a recombinação direta de elétrons e buracos tem maior probabilidade do que a captura de elétrons em Eu^{2+} (acompanhado por um buraco preso em um centro de V_k), ou seja, recombinação > armadilhamento. Para esse conjunto de parâmetros, a contribuição do XEOL de Eu^{2+} dá uma borda de absorção invertida, em comparação com a medição EXAFS usual, enquanto a emissão XEOL do Eu^{3+} dá uma borda de absorção direta, como podemos ver na *Figura 5.3*. Se agora utilizamos o mesmo conjunto usado inicialmente e mudamos o x para 1000 ($x=1000$), que representa que o processo de recombinação é muito mais provável do que o do armadilhamento (recombinação >>>armadilhamento) vemos que há uma grande mudança no rendimento da luminescência devido ao Eu^{2+} e Eu^{3+} , em que a emissão do XEOL do Eu^{3+} é prevista para dar uma borda de absorção “invertida”, enquanto o a emissão XEOL do Eu^{2+} dará uma borda de absorção direta, como podemos ver na *Figura 5.4*. Assim, alterando x , a forma da contribuição do XEOL dos dois centros luminescentes do Eu mudará.

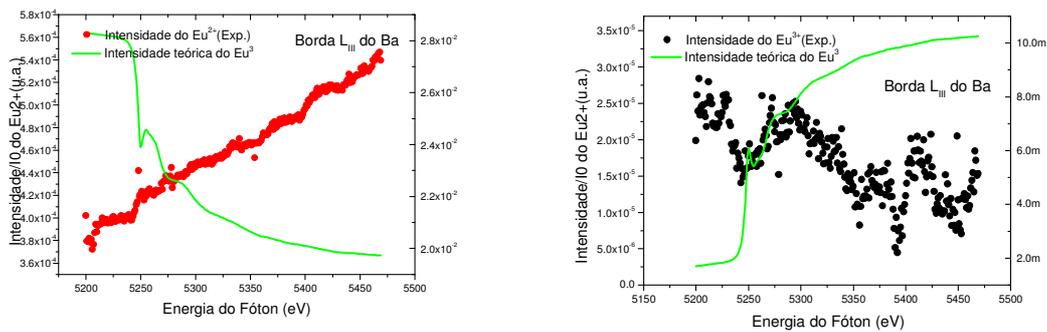


Figura 5.3 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba (para $x=10$); (a) Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+} .

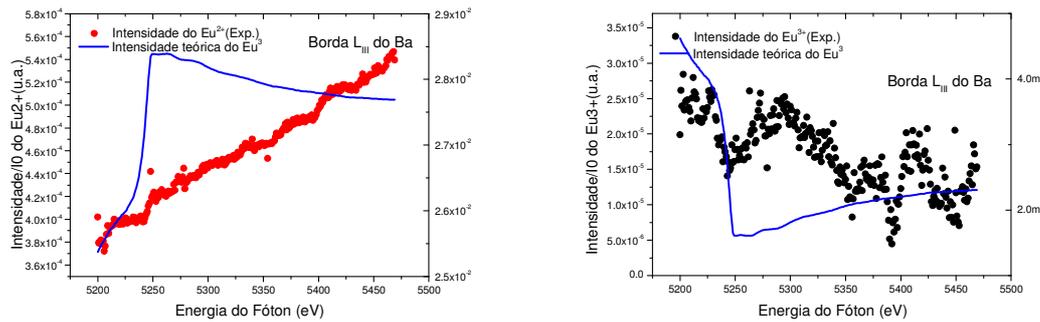


Figura 5.4 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba (para $x=1000$); (a) Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+} .

Mas agora utilizamos o mesmo conjunto usado inicialmente e mudando o x para 10^8 ($x=10^8$) também temos que a emissão do XEOL do Eu^{3+} é prevista para dar uma borda de absorção “invertida”, enquanto o a emissão XEOL do Eu^{2+} dará uma borda de absorção direta, como podemos ver na *Figura 5.5*. Neste caso, a curva prevista tende a uma melhor aproximação do que quando utilizado os dois conjuntos de parâmetros usados anteriormente ($x=10$ e $x=1000$). Note-se que não é possível nesta fase, obter as curvas simuladas XEOL com intensidades diretamente comparáveis com as curvas XEOL experimentalmente. No entanto, a intensidade relativa e a forma é o suficiente para dar alguns resultados interessantes. As curvas simuladas na *Figura 5.5*, em que usa $x=10^8$, significa que no material, a recombinação direta de elétrons e buracos devem ser muito mais provável (recombinação >>>>>armadilhamento) do que a captura de elétrons em Eu^{2+} (acompanhado por um buraco preso em um centro de V_k). Este é um resultado inesperado olhando para as curvas experimentais, já que as bandas do Eu^{2+} são muito mais fortes do que as emissões do Eu^{3+} . Mas a questão importante que deve ser considerada não é a intensidade da emissão do Eu^{2+} para cada fóton, mas a mudança na intensidade das emissões do Eu^{2+} e Eu^{3+} com o aumento da energia dos fótons do raio X. A intensidade real de emissão do Eu^{2+} e Eu^{3+} para cada energia do fóton incidente também vai depender da eficiência quântica dos centros, enquanto que a mudança na eficiência XEOL para cada um dos centros de luminescência dependerá apenas dos processos de absorção de energia a partir do feixe incidente de raios X e a cascata de eventos que converte esta energia em luz emitida.

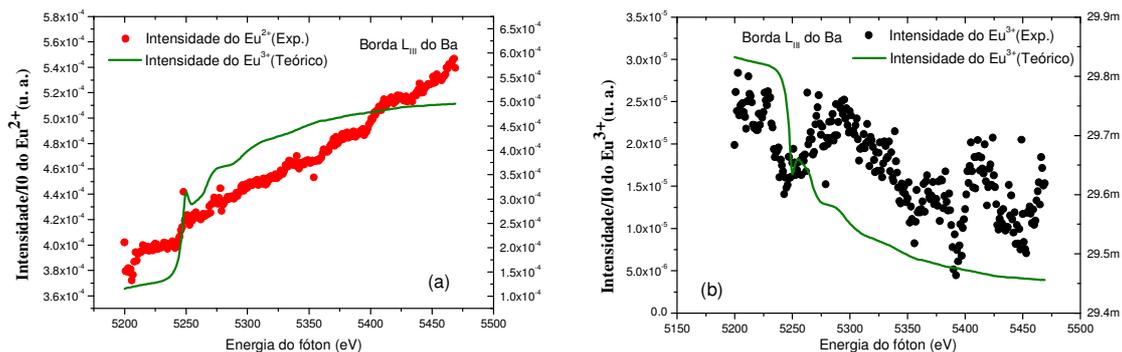


Figura 5.5 – Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba ($x=10^8$); (a) Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+} .

Consideremos agora o caso dos fótons de raios X incidentes com energias em torno da borda L_{III} do Eu. Os dois processos após a absorção de raios X será o mesmo neste caso, isto é, a geração de fotoelétrons e buracos devido à absorção de camadas internas e ao decaimento dos elétrons das camadas M e os elétrons Auger com a criação de pares de buracos. No entanto, existem duas diferenças importantes: i- As fluorescências típicas de raios X L _{α} e L _{β} do Eu têm energia suficiente para excitar os níveis L_{II} do Ba gerando fotoelétrons e elétrons Auger extras; ii- Buracos primários gerados são localizados nas camadas do Eu, como representado no estágio III na *Figura 5.6*. Este último processo também gera elétrons extras na banda de condução e buracos na banda de valência. Essas diferenças podem explicar o comportamento observado na *Figura 4.30*. Parte do processo é o mesmo que no caso anterior, onde a excitação é em torno da camada L_{III} do Ba, estágio I da *Figura 5.6*. Os elétrons extras gerados via espalhamento inelástico de elétrons têm pouco efeito, visto que a intensidade real da emissão do Eu^{3+} será determinada principalmente pelo número de Eu^{3+} originalmente excitado pelos raios X incidentes, e não se espera qualquer mudança na intensidade com o aumento da energia dos fótons incidente. Visto que a maioria dos buracos primários é localizada no íon do Eu^{3+} , maior será a probabilidade de recombinação elétron-buraco nos íons de Eu gerando a emissão típica do Eu^{3+} . Além de uma possibilidade adicional da excitação do Eu^{3+} , como pode ser visto no estágio IV na *Figura 5.6*. Como a maioria dos elétrons é arrancada da camada interna do Eu, instantaneamente uma quantidade de Eu^{4+} estará disponível na matriz. Deste modo, os elétrons, agora na parte inferior da banda de condução, podem ser diretamente armadilhados formando Eu^{3+} no estado

excitado. Essa excitação adicional contribui para o aumento de espécies no estado excitado do Eu^{3+} que, ao decaírem para o estado fundamental, gerarão a emissão típica do Eu^{3+} . Por outro lado, o aumento na emissão Eu^{2+} pode ser explicado pela excitação indireta via camadas L_{II} do Ba devido à fluorescência de raios X dos íons Eu, que desencadeia a cascata de eventos semelhantes aos que acontece quando os fótons incidentes estão próximas a camadas L_{III} do Ba.

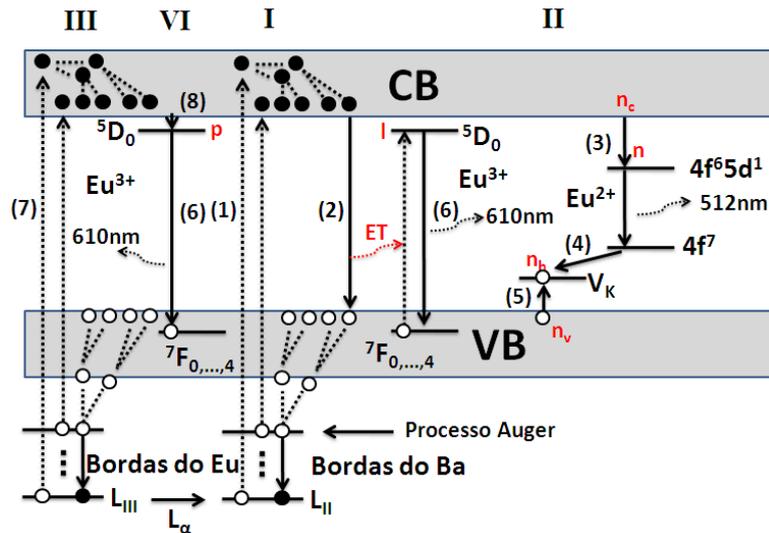


Figura 5.6 – Mecanismo XEOL no $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, excitados na borda do Eu.

A eficiência total do espectro XEOL, agora quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Eu, pode ser obtida de forma análoga a equação 5.4. A única diferença, neste caso, é o acréscimo do termo p referente à quantidade de elétrons armadilhados no estado excitado do Eu^{3+} . Deste modo a eficiência total é dada por:

$$\eta^T(E_{\text{incidente}}) = Q^{\text{Eu}^{2+}} n + Q^{\text{Eu}^{3+}} (l + p) \quad (5.12)$$

Outro conjunto de equações diferenciais, obtida seguindo a mesma idéia do caso do Bário, é necessária para obter a relação entre os número de elétrons n_c , n , l e p . Tal sistema de equações foi obtida analisando o tráfego de portadores de carga entre a banda de condução e valência, armadilhas e centros de recombinação mostrado na Figura 5.6. Sendo assim, dois processos adicionais, além dos processos descritos no caso anterior, são considerados: (7) criação de pares elétron-buraco quando o fóton de raios X excita a borda L_{III} do Eu e; (8) elétrons armadilhados no estado excitado do Eu^{3+} (que eram

Eu⁴⁺). Todo o processo XEOL pode ser descrito por um conjunto de seis equações diferencial, como segue:

$$(xiii) n_c + n + p + l = n_v + n_h$$

$$(xiv) \frac{dn_c}{dt} = \sigma_1 + \sigma_7 - \sigma_2 n_c n_v - \sigma_3 n_c (c - n - l - p) - \sigma_8 n_c (c - n - l - p)$$

$$(xv) \frac{dn}{dt} = \sigma_3 n_c (c - n - l) - \sigma_4 n n_h$$

$$(xvi) \frac{dl}{dt} = \sigma_2 \tau n_c n_v (c - n - l) - \sigma_6 l$$

$$(xvii) \frac{dp}{dt} = \sigma_8 n_c (c - n - l - p) - \sigma_6 p$$

$$(xviii) \frac{dn_h}{dt} = \sigma_8 n_v \left(\frac{c}{2} - n_h \right) - \sigma_4 n n_h$$

Onde:

p : Concentração de elétrons armadilhados no estado excitado do Eu³⁺(4f⁷) (que eram Eu⁴⁺);

σ_7 : Taxa de criação de pares elétron-buracos com origens das camadas internas do Eu;

σ_8 : Probabilidade de recombinação dos elétrons da banda da condução em ser armadilhado no estado excitado do Eu³⁺.

Como tal sistema é de complexa solução, algumas condições foram levadas em conta. Além das condições descritas nas equações 5.6 e 5.7, foi considerado que $l \approx p$ e que:

$$\sigma_2 n_c^2 = x [\sigma_3 n_c (c - n - 2l) + x \sigma_8 n_c (c - n - 2l)] \quad (5.13)$$

Deste modo encontramos as seguintes relações:

$$l = \frac{\sigma_2 \tau n_c^2 (c - n)}{(2\sigma_2 \tau n_c^2 + \sigma_6)} \quad (5.14)$$

e

$$n = K \left(\sqrt{1 + \frac{2c}{K}} - 1 \right) \quad \text{e} \quad K = \frac{\sigma_3 n_c (\sigma_2 \tau n_c^2 + \sigma_6)}{\sigma_4 (2\sigma_2 \tau n_c^2 + \sigma_6)} \quad (5.15)$$

Com estes resultados, agora é possível comparar a contribuição experimental à emissão XEOL do Eu^{2+} e Eu^{3+} com as curvas simuladas para ambos os centros quando a amostra é excitada em trono da borda L_{III} do Eu. Considerando $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0,1$, $B = 0,3$, $\Phi_E = I_0$, $\mu = \text{exp.}$, $P_{PE} = 0,2$, $P_A = 0,8$, $\beta = 2$, $E_g = 6,5$ e $x = 10^8$, o que significa que no material, a recombinação direta de elétrons e buracos tem maior probabilidade do que a captura de elétrons em Eu^{2+} (acompanhado por um buraco preso em um centro de V_k), ou seja, recombinação \gggg armadilhamento, vemos que a emissão do XEOL do Eu^{3+} é prevista para dar uma borda de absorção “invertida”, enquanto o a emissão XEOL do Eu^{2+} dará uma borda de absorção direta, como podemos ver na *Figura 5.7*.

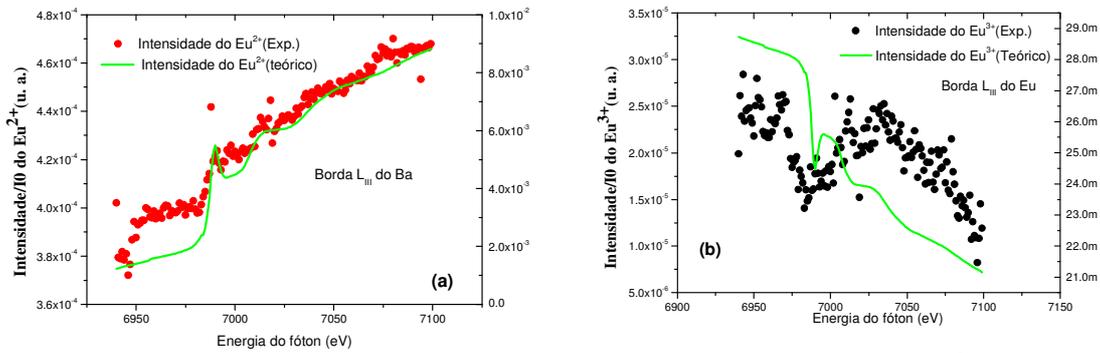


Figura 5.7– Comparação entre a Intensidade luminescente quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Eu; (a) Intensidade do Eu^{2+} , (b) Intensidade do Eu^{3+} .

5.1.2. Transições eletrônicas do Eu

Quando uma amostra contendo apenas Eu^{3+} é excitada com luz UV-VIS, as intensidades relativas das bandas de luminescência do Eu^{3+} são muito diferentes. Isso porque, o resultado de modelagem computacional da seção 4.2.4, mostram que o Eu^{3+} pode ser incorporado em ambos os sítios de Bário não equivalentes, deste modo o ambiente local dos íons Eu^{3+} deve ser diferentes quando o Eu^{3+} está no sítios de Ba1 (Ba1, chamamos de Eu1) ou quando esta no sítio de Ba2 (Ba2, chamamos de Eu2).

Os resultados apresentados mostram por três evidências, que a simetria do Eu é baixa: i- Observando a *Figura 4.24*, gerada a partir dos resultados de modelagem computacional, que exibe o ambiente do Eu^{3+} e seus primeiros vizinhos depois da minimização da energia da rede; ii- A partir dos parâmetros de campo cristalinos (B^k_q) todos diferentes de zero, caracterizando uma simetria local C_1 , que é a simetria mais baixa com uma única operação de simetria (uma rotação de 360°); iii- E experimentalmente, a partir do espectro de emissão do Eu^{3+} , que apresenta um pico mais intenso devido à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ permitida por dipolo elétrico e, deste modo, é sensível ao ambiente. O pico relativamente intenso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ no espectro de emissão reforça a menor simetria dos sítios Eu^{3+} .

Os resultados das transições eletrônica do Eu^{3+} , obtidos a partir do método descrito na seção 4.2.6, e as transições experimentais obtidos por meio do ajuste de curvas Gaussianas do espectro de emissão (em escala de energia), mostrado na seção 4.2.5., foram analisados juntamente de modo a verificar a influência da baixa simetria local do Eu^{3+} no seu espectro de emissão.

Na *Tabela 5.1*, podemos ver as transições previstas e experimentais do Eu^{3+} . A diferença percentual entre o previsto e o experimental para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é de cerca de $\sim 3\%$. O desdobramento total experimental e previsto para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é cerca de 2,6 nm e 1,8 nm, respectivamente. Com a ajuda das transições calculadas, é possível dizer que o primeiro pico em 581,0 nm, observado experimentalmente do espectro de emissão, está associado com a incorporação do Eu^{3+} no sítio do Ba2 e o segundo pico em 583,6 esta associado com o Eu^{3+} no sítio de Ba1. Sem o auxílio da simulação computacional a identificação de tais picos atribuídos as sítios de Eu diferentes não seria possível.

O espectro de emissão, mostrado na *Figura 4.23* (seção 4.2.5.), não exibe todas as linhas associados com as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$). Isto é devido à superposição e a pequena diferença entre algumas linhas de emissão, como visto a partir dos resultados de modelagem. No caso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, por exemplo, os resultados de modelagem indicam que se devem ter seis linhas de emissão devido aos dois sítios de Eu^{3+} , e todas essas linhas devem ser encontradas dentro de um intervalo de 14 nm (ver *Tabela 5.1*). Isto significa que para medir com precisão as 6 linhas no intervalo de comprimento de onda curto deve-se ter um sistema de alta resolução

espectral e a amostra deve ser mantida a uma temperatura muito baixa. Mesmo nesta situação seria realmente muito difícil de isolar todas as seis transições devido a larguras intrínseca das linhas. Este cenário é ainda pior para as outras transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 2, 3, 4$) pois o número de linhas aumenta à medida que os valores de j aumenta e o desdobramento total diminuiu.

Tabela 5.1 – Comparação entre as transições eletrônica calculadas e experimentais do Eu^{3+} no $BaAl_2O_4$.

Experimental(nm)	Calculado(nm)	Calculado(nm)	Termos
	Eu1	Eu2	
581,0±0,4	-	564,4	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
583,6±0,3	566,0	-	
590,0±2,8	573,5	572,0	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
594,7±5,2	581,2	575,4	
601,1±6,0	582,4	586,0	
	600,8	595,0	
613,9±2,5	600,9	596,3	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
616,2±1,6	601,6	604,3	
619,8±3,1	606,0	605,8	
620,5±8,3	606,5	607,4	
	634,9	629,5	
	635,7	630,1	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
	635,9	633,8	
652,1±1,4	636,2	635,0	
657,5±1,5	636,8	636,5	
	637,2	637,3	
	639,2	639,2	
	673,9	670,9	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
	674,4	671,7	
	676,4	674,6	
690,3±5,2	679,2	676,1	
695,7±4,4	679,8	677,5	
704,6±1,7	682,3	678,6	
706,8±8,6	682,4	679,1	
	682,8	680,7	
	682,9	681,5	

Todos os picos associados com as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) têm contribuição dos íons de Eu1 e Eu2. Outro aspecto importante é a comparação entre o desdobramento total experimental e previsto para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$). Para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ o valor experimental é de 11,1 nm e o valor previsto é de 14,0 nm, respectivamente. O desdobramento total da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é previsto em torno de ~ 12,4 nm enquanto que o valor experimental é de aproximadamente 6,6 nm. Para a

transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, o desdobramento total é previsto em torno de $\sim 9,6$ nm, enquanto o valor experimental é de aproximadamente 5,4 nm. Por outro lado, o desdobramento total da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ é mais próximo ao valor experimental, sendo aproximadamente de 15 nm. A diferença percentual entre os valores previstos e experimentais para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) é de cerca de 2 a 3%. Estes resultados são muito bons, considerando que a estratégia de modelagem não (i) usa qualquer entrada a partir de dados experimentais, e (ii) não envolve qualquer procedimento de ajuste do espectro experimental. Sendo assim, uma verdadeira previsão.

5.2. $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$

A fosforescência do $BaAl_2O_4:Eu$ tem maior duração quando co-dopado com Dy^{3+} . O mecanismo mais aceito atualmente sugere que o Dy^{3+} aumente o número e a profundidade dos elétrons armadilhados estabilizando as vacâncias de oxigênios, ou seja, fazer que as vacâncias de oxigênio sejam mais fortemente atraídas pelo Eu^{2+} . Já que as $V_O^{\bullet\bullet}$ participam diretamente no armadilhamento de elétrons (Clabau, 2005).

A partir deste mecanismo e dos resultados obtidos, duas principais questões que surgem são: 1 – A estabilização das vacâncias de oxigênio depende de qual sítio foi escolhido pelo Dy^{3+} na matriz? 2 – Qual o sítio em que o Dy^{3+} é realmente incorporado? Na seqüência da discussão, vamos analisar os resultados de EXAFS paralelamente com o de modelagem computacional, supondo que ora o Dy esta no sítio de Al ora no do Ba.

Os principais resultados obtidos, a partir da modelagem computacional, para o Dy dopado no $BaAl_2O_4$ podem ser resumidos da seguinte forma: i- a 0 K, o Dy é incorporado na matriz $BaAl_2O_4$ no sítio de Ba^{2+} com compensação de cargas por oxigênio intersticial ; ii- a 293 K, o Dy é energeticamente mais provável de ser encontrado no sítio de Al^{3+} .

Com o objetivo de estudar a localização do Dy^{3+} na matriz de $BaAl_2O_4$, as medidas de EXAFS das amostras dopadas com Dy foram analisadas. Essas medidas foram feitas em torno da borda L_{III} do Dy ($E = 7790$ eV). Na *Figura 5.8* são mostrados os resultados de EXAFS no espaço k e no espaço R , onde o modelo teórico é assumindo

que o Dy^{3+} é incorporado no sítio de Al^{3+} , sem levar em conta a relaxação da rede gerada pela incorporação do dopante, isto é, a rede perfeita. Uma simples inspeção visual mostra um pequeno desacordo nos primeiros picos dominante teórico e experimental. Na *Figura 5.9*, o modelo teórico é assumindo que Dy^{3+} é incorporado no sítio de Ba^{2+} . Os gráficos no espaço k e no espaço R também apresentam um pequeno desacordo. A principal diferença entre esses dois modelos é devido à diferença entre a distância média do íon de Dy^{3+} e os primeiros O^{2-} vizinhos (2,17 Å) comparada com a distância média dos íons hospedeiros e seus primeiros vizinhos ($\text{Al-O} = 1.77 \text{ \AA}$; $\text{Ba-O} = 2.86 \text{ \AA}$).

Tal diferença pode ser explicada em termos da diferença de tamanho entre os íons de Dy^{3+} e os sítios hospedeiros. Os raios iônicos de Dy^{3+} (0,912 Å) é maior do que o íon de Al^{3+} (0,39 Å) e menor do que Ba^{2+} (1,47 Å) (Shannon, 1976). Quando os íons de Dy^{3+} substitui um Al^{3+} , a diferença relativa entre os raios iônicos é de 0,522Å, que é muito semelhante, em módulo, a diferença encontrada de 0,558Å quando os íons Dy^{3+} ocupa um sítio de Ba^{2+} . Neste caso, há uma grande distorção causando uma contração, quando o Dy^{3+} é substituído nos sítios de Ba^{2+} , e uma expansão dos primeiros vizinhos, quando Dy^{3+} é substituído nos sítios de Al^{3+} .

Se a relaxação da rede não é considerado na substituição do íon de Dy^{3+} , nenhuma conclusão da substituição do dopante pode ser obtida a partir de medidas de EXAFS. Para resolver esse problema, as estruturas relaxadas dos defeitos de menor energia prevista pela modelagem computacional atomísticas podem ser usadas como modelos iniciais no ajuste do espectro de EXAFS. Assim, os dados de entradas para o algoritmo FEFF foram obtidos dos arquivos de saída do Programa GULP, e em seguida as curvas teóricas e experimentais foram analisadas.

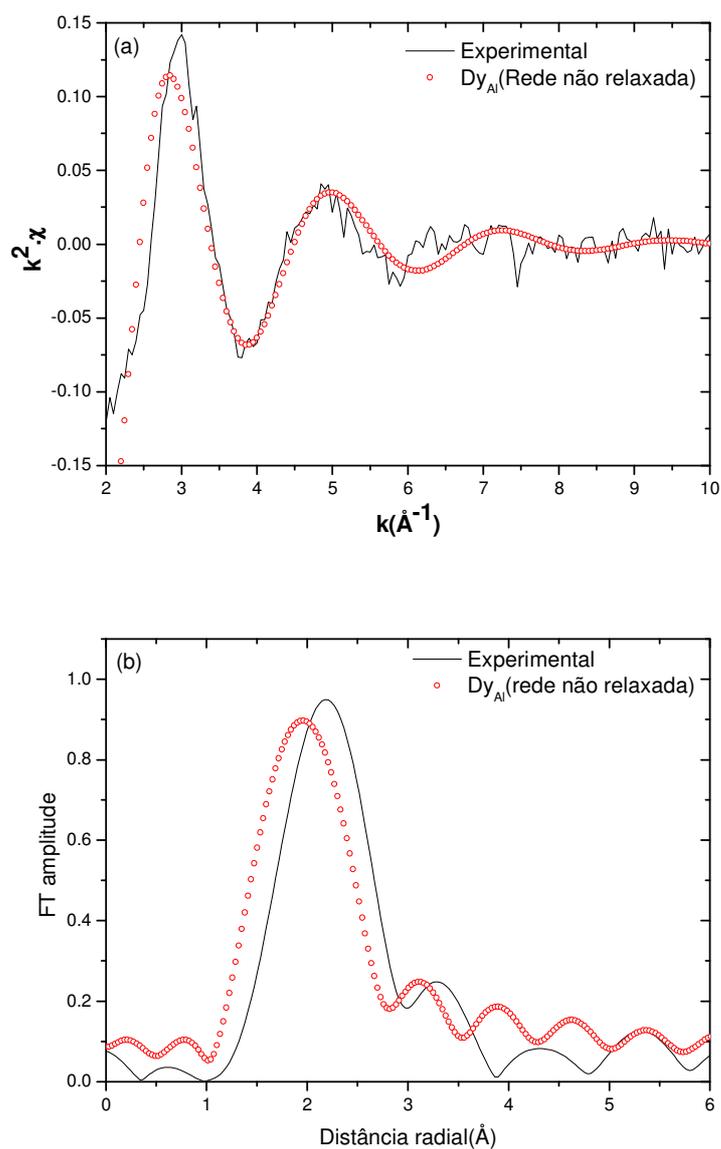


Figura 5.8 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha s3lida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no s3tio de Al^{3+} em uma rede n3o relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.

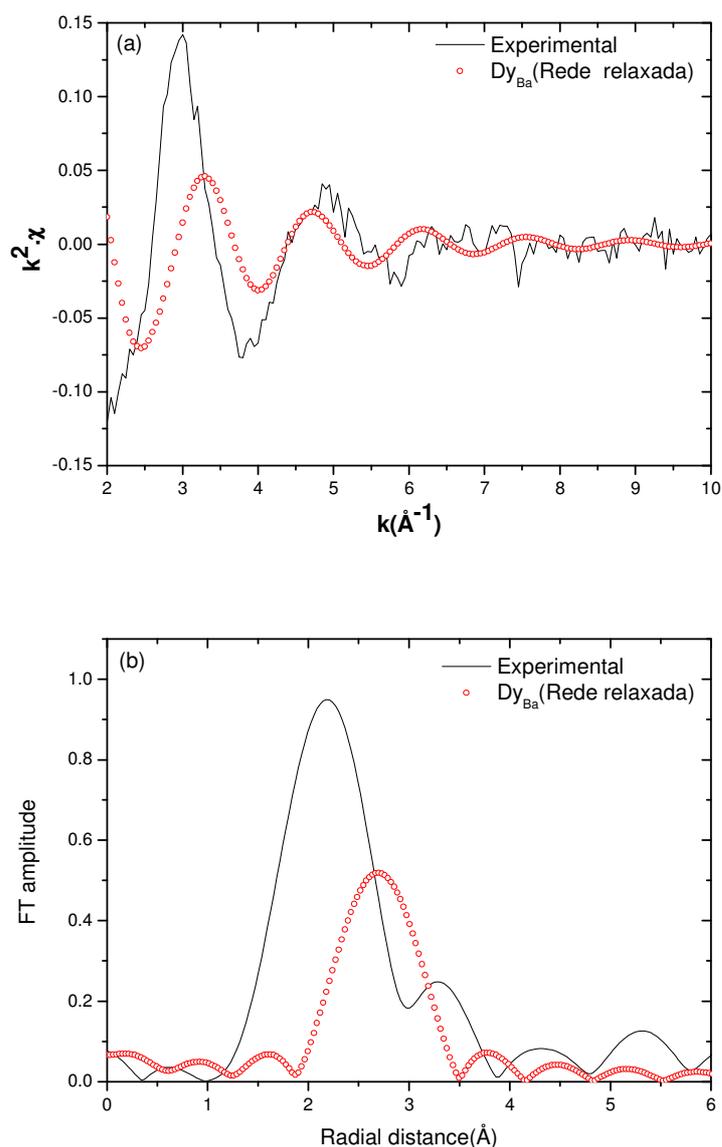


Figura 5.9 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Ba^{2+} em uma rede não relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.

Na *Figura 5.10* é mostrada a medida EXAFS e o modelo teórico obtido a partir do cálculo de modelagem, onde o mecanismo com mais baixa energia é devido à substituição de Dy^{3+} no sítio de Al. Na *Figura 5.11*, é mostrada a medida EXAFS e o modelo teórico devido à substituição de Dy^{3+} no sítio de Ba, também obtida pelo cálculo da modelagem. Ambos os modelos reproduzem a frequência das oscilações

EXAFS e as posições dos primeiros picos dominante no espaço R . Ou seja, os espectros no espaço k e no espaço R são claramente semelhantes, para o Dy^{3+} ocupando o sítio de Al^{3+} e Ba^{2+} . Isto é um indicativo de que os íons de Dy^{3+} podem ser incorporados em ambos os sítios hospedeiros, confirmando as previsões obtidas através das energias de soluções (ver *Figuras B.4*), obtidos através da modelagem computacional.

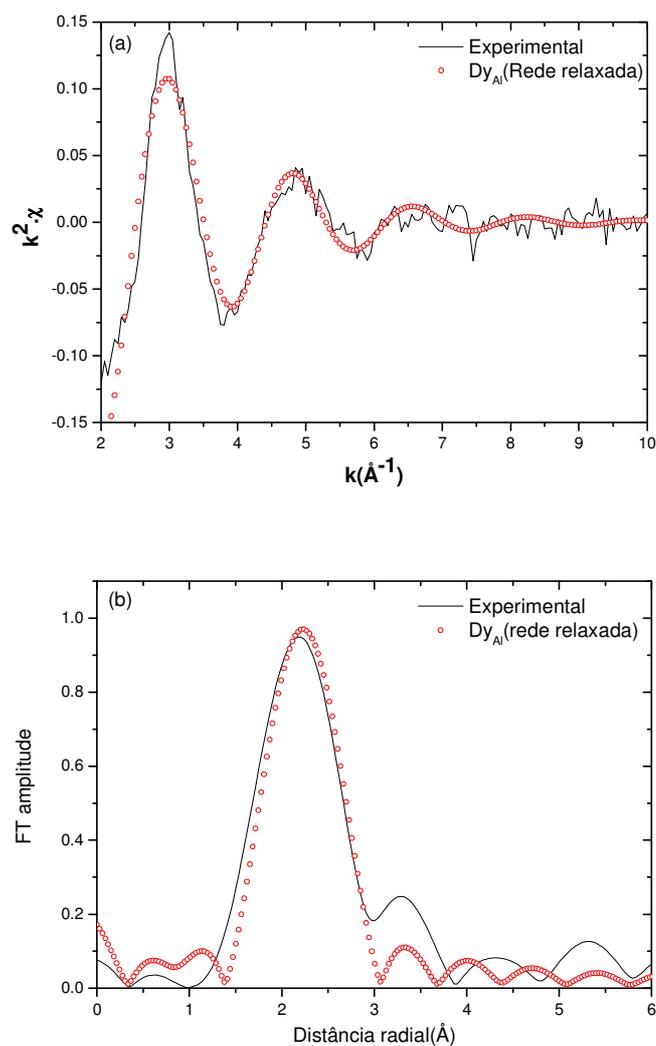


Figura 5.10 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no BaAl_2O_4 (linha sólida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Al^{3+} em uma rede relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.

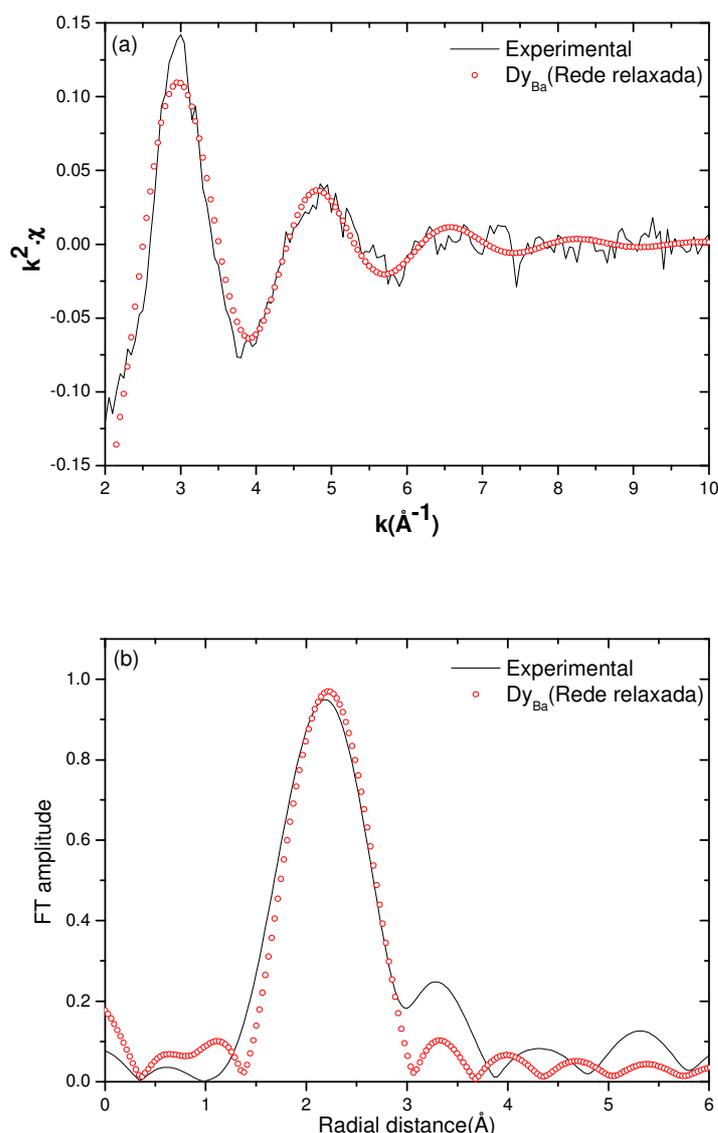


Figura 5.11 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no BaAl_2O_4 (linha s3lida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no s3tio de Ba^{2+} em uma rede relaxada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espa3o k . (b) Transformada de Fourier.

Nas Figuras 5.12 e 5.13, s3o mostradas as curvas no espa3o k e no espa3o R e as curvas do ajuste te3rico ajustadas. O fator R , que 3 um indicador da qualidade do ajuste, 3 0,0036 e 0,0046 para os ajustes das Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente, revelando assim um bom ajuste. O fator de Debye-Waller para os primeiros 3ons de O^{2-} quando o Dy^{3+} esta ocupando os s3tios de Al^{3+} (0,0098) 3 menor do que para Dy^{3+} ocupando os sites Ba^{2+} (0,108). Isso que dizer que o Dy^{3+} quando ocupa o s3tio de Ba^{2+} apresenta uma maior desordem do que quando ocupa o s3tio de Al^{3+} . Isto devido 3 necessidade de

criação de defeitos extras para a compensação de cargas quando o Dy^{3+} ocupa o sítio de Ba^{2+} .

As análises de EXAFS e modelagem computacional mostram o efeito da diferença de raios iônicos dos dopantes em relação aos sítios da matriz hospedeira, indicando que a relaxação da rede, causada pela diferença de raios iônicos, pode aumentar a desordem local do dopante e, conseqüentemente, diminuir a simetria local levando à mudança em algumas transições.

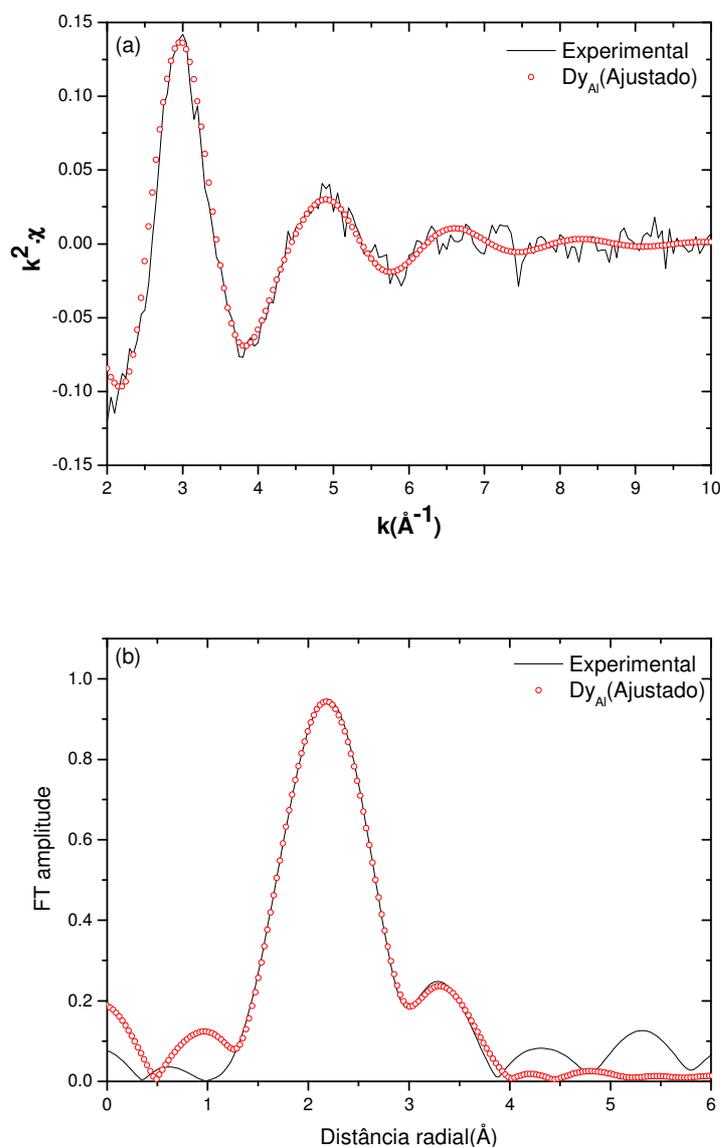


Figura 5.12 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no BaAl_2O_4 (linha sólida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Al^{3+} ajustada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.

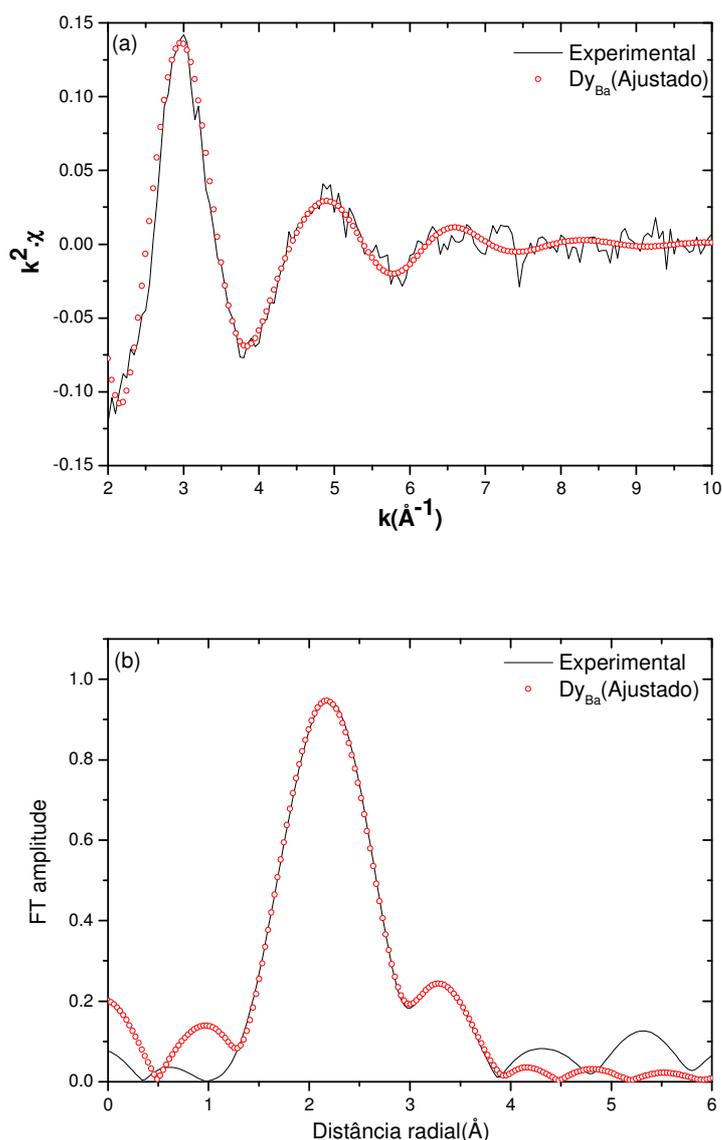


Figura 5.13 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no sítio de Ba^{2+} ajustada (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.

Na *Figura 5.14*, são mostradas as medidas de EXAFS e o modelo teórico do Dy^{3+} no óxido de disprósio (Dy_2O_3) (Maslen et al., 1996). A partir destes resultados, pode se ver que a posição de equilíbrio do dopante e seus primeiros vizinhos, depois da relaxação da rede, apresenta uma distância média do Dy-O muito semelhante à observada no óxido de disprósio (Dy_2O_3) (Maslen et al., 1996), que é um dos óxidos precursores da formação de $BaAl_2O_4:Dy$. A análise dos dados de EXAFS, assumindo que os íons Dy^{3+} esta em uma simetria local equivalente a encontrada no óxido de disprósio, apresentam uma boa concordância. Este modelo reproduz a frequência das

oscilações EXAFS e as posições dos primeiros picos dominantes na transformada de Fourier. A idéia é que, quando o íon Dy^{3+} é incorporado no $BaAl_2O_4$, a relaxação da rede provocada pela diferença entre os raios iônicos faz com que a região próxima do local Dy^{3+} se aproxime da distância Dy-O no óxido de Disprósio (Dy_2O_3), como mostrado na *Tabela 5.2*.

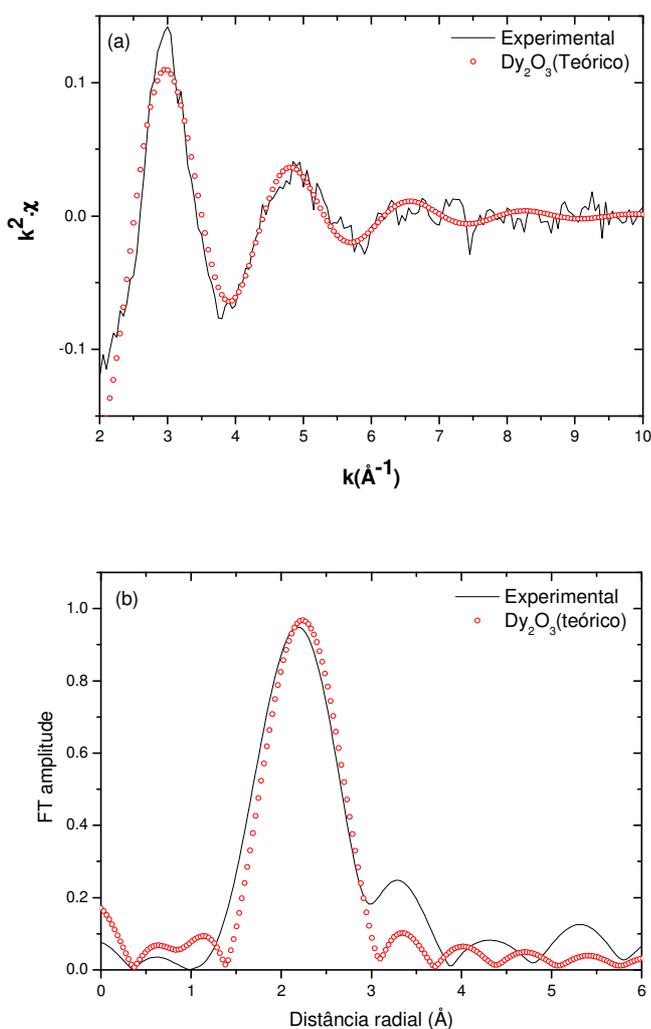


Figura 5.14 – Medidas experimental da borda L_{III} do Dy^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$ (linha sólida) e a o EXAFS previsto para o Dy^{3+} no óxido de Dy_2O_3 (linha pontilhada). (a) EXAFS no espaço k . (b) Transformada de Fourier.

Tabela 5.2 – Distâncias radial do ajuste estrutural de EXAFS na borda L_{III} do Dy e o obtidos a partir da modelagem computacional depois da relaxação da rede. Todos os valores em Å.

Rede perfeita(Huang et al.,1994)	Rede relaxada(Mod. Computacional)	EXAFS	Maslen (Maslen et al., 1996)	Rede relaxada(Mod. Computacional)	Rede perfeita(Huang et al.,1994)
Al_{Al}	Dy_{Al}	Experimental	Dy_{Dy}	Dy_{Ba}	Ba_{Ba}
1.77 Å	2.23 Å	2.17 Å	2.29 Å	2.20 Å	2.86 Å

A partir dos resultados, tanto da modelagem computacional quanto dos resultados de EXAFS, podemos confirmar que o Dy³⁺ pode ser incorporado em ambos os sítios do Ba²⁺/Al³⁺. A questão que surge é o quanto e como essa tendência influenciará nas transições de emissão do Dy³⁺. De modo a responder essas perguntas, as transições eletrônicas do Dy³⁺ foram calculadas segundo o método apresentado na seção 3.2. As transições eletrônicas do Dy³⁺, considerando a incorporação no sítio de Al e de Ba, foram mostrados na seção 4.2.6.

Na *Tabela 5.3*, é apresentada a diferença entre as transições do Dy³⁺ calculadas em ambos os sítios hospedeiros e a transição experimental obtidas do espectro XEOL. Pode-se notar que a diferença entre os resultados calculado e experimental está abaixo de $\pm 5\%$ para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J =11 /2, 13/2, 15/2), e para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ essa diferença é inferior a $\pm 1\%$. A diferença é maior para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J =11/2, 13/2, 15/2) devido ao número de aproximação nos cálculos teóricos. Comparando as transições médias (as médias de todos os valores permitidos em cada transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$) calculadas do Dy³⁺ no sítio de Ba²⁺ e no Al³⁺, pode-se notar que a diferença média é de cerca de 1 nm. Este é um forte indício de que há mudanças significativas no espectro de emissão causado quando o dopante é substituído em locais diferentes, já que neste caso, há reorganização dos íons ao redor do Dy, de modo que sua simetria, depois da relaxação da rede, se aproxime da simetria do Dy quando o mesmo está no óxido de Dy.

Tabela 5.3 – Comparação entre as transições teóricas e experimentais do íon de Dy³⁺ no BaAl₂O₄ (Todos os valores em nm).

Transições	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$
Experimental	512,3	577,1	662,9	752,8
Teórico (médio)(Al2)	534,3	611,3	682,4	749,7
Teórico (médio)(Ba2)	533,5	609,8	680,8	748,5
Diferença (Teó./Exp.) (%)	-4,14	-5,66	-2,70	0,57

Na *Figura 5.15* é mostrado o espectro de XEOL quando a amostra é excitada com fótons de raios X na borda L_{III} Ba (5,225 eV) e L_{III} Dy (7797 eV) e as linhas de transição calculadas a partir do método de modelagem computacional. Do espectro XEOL da *Figura 5.15*, vemos que as transições não são tão estreitas. Em geral, os espectros dos íons terras raras apresentam linhas estreitas, devido à blindagem das camadas *d* e *s* sobre a *f*. Mas da *Figura 5.15*, vemos que as transições são largas. Isso

porque, como descrito anteriormente, quando o Dy é incorporado na matriz uma grande deformação na rede faz com que a simetria em torno do Dy seja baixa, conseqüentemente, os níveis de energias são desdobrados podendo, assim, todas as transições serem permitidas. O fato de todas as transições serem permitidas faz com que a faixa do comprimento de onda, referente a cada transição, seja ampliada. Além disso, como a simetria do Dy incorporado no sítio de Al é um pouco diferente do Dy no sítio do Ba, apesar de a simetria do Dy em ambos os sítios tender a simetria do Dy no óxido de Dy_2O_3 , o intervalo no qual as emissões acontecem referente ao Dy em cada sítios também serão ligeiramente diferentes. Sendo assim, a contribuição dos dois sítios possíveis para o Dy na matriz do $BaAl_2O_4$ justifica o alargamentos experimental encontrado para as linhas de emissão do Dy.

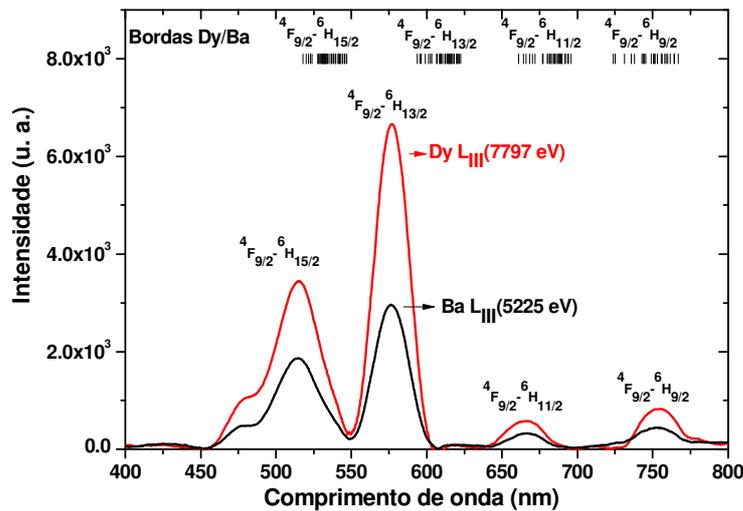


Figura 5.15. Espectro XEOL excitado na borda L_{III} do Ba e do Dy.

Os resultados de XEOL da amostra de $BaAl_2O_4$ dopadas com Dy podem ser interpretados em termos do modelo proposto neste trabalho, apresentado na seção anterior. Quando a amostra é excitada com raios X em torno das camadas internas, os íons (Ba e Dy) absorvem os raios X e uma cascata de processos, principalmente por efeito fotoelétrico e Auger, é desencadeada pela presença de elétrons na banda de condução e buracos no núcleo dos íons (Ba e Dy). As fluorescências típicas de raios X L_{α} e L_{β} do Ba e Dy não têm energia suficiente para excitar outros níveis de íons constituintes da matriz. As principais linhas de fluorescência ($L_{\alpha 1} = 4466,5$ eV e $L_{\beta 2}$

5154,4 eV), quando a amostra é excitada na borda L_{III} do Ba (5247 eV), não é absorvida por outros íons da rede cristalina (i. e., Al^{3+} e O^{2-}) e do dopante (i. e., Dy^{3+}), uma vez que as linhas de absorção mais energética do Al e do O são 1559 eV (Borda K) e 543,1 eV (borda K), respectivamente, e as principais linhas de absorção do Dy são em torno de 9046-7790 eV (bordas L_{I-III}), 2047-1292 eV (bordas M_{I-V}) e 414,2-153,6 eV (bordas N_{I-V}). Já as linhas de fluorescências de raios X típicas $L_{\alpha 1}$ (6498 eV) e $L_{\beta 2}$ (7636.4 eV) do Dy também não têm energia suficiente para excitar os níveis de outros íons da matriz. A única diferença nos processos gerados quando a amostra é excitada na borda do Dy em relação à excitação na borda do Ba é a localização dos buracos primários nas camadas do Dy. Sendo assim, parte do processo é o mesmo que no caso anterior, onde a excitação é em torno da camada L_{III} do Ba. Ao final desses processos, teremos elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência.

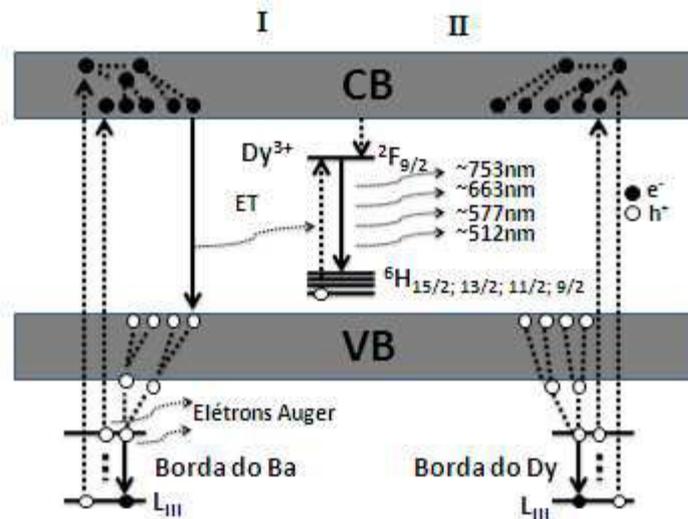


Figura 5.16 – Mecanismo XEOL do $BaAl_2O_4:Dy$.

Depois do processo da criação de pares elétrons-buracos. Os elétrons agora na parte inferior da banda de condução recombina-se com os buracos na parte superior da banda de valência e a recombinação transfere energia suficiente para excitar elétrons do estado fundamental para o estado excitado do Dy, como pode ser visto no estágio I na *Figura 5.16*. No caso em que a amostra é excitada na borda do Dy, elétrons arrancados nas camadas internas geram instantaneamente Dy no estado $4+$. Alguns elétrons são armadilhados no Dy^{4+} , agora disponível na amostra, gerando o Dy^{3+} no estado excitado. As espécies de Dy excitados decaem do estado excitado a partir da configuração do estado excitado $^2F_{9/2}$ para o estado fundamental 6H_j ($j= 15/2, 13/2, 11/2, 9/2$) gerando as

quatro bandas de emissão em torno de 512 , 577, 663 e 753 nm. Esses processos de decaimento esta marcado como estágio II na *Figura 5.16*.

A curva teórica do processo XEOL do $BaAl_2O_4:Dy^{3+}$ também pode ser descrito por um conjunto de equações diferenciais que descreve o fluxo dos portadores de cargas entre as bandas de condução e valência, os níveis de armadilhas e nos centros luminescentes de forma análoga ao caso do $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$. A descrição de todas as etapas envolvidas no processo XEOL do Dy será realizada em trabalhos futuros.

5.3. $BaAl_2O_4:Ce^{3+}$

Os principais resultados obtidos nas amostras dopadas com Ce podem ser resumidos da seguinte forma: i- o Ce é incorporado na matriz do $BaAl_2O_4$ em dois sítios não equivalentes do Ba (Ba1 e Ba2) ; ii - durante a irradiação emissões típicas do Ce^{3+} foram observadas e sua intensidade depende da energia do fóton incidente onde a emissão XEOL aumenta para energia dos fótons de raios X em torno da borda L_{II-III} do Ba e L_{III} do Ce; iii - O tempo de decaimento típico Ce^{3+} encontrado é de $(44,3\pm 0,2)$ ns.

O comportamento do espectro XEOL, com o aumento da energia do fóton incidente, também pode ser explicado baseado no modelo proposto na seção 5.1. O espectro XEOL é gerado pela excitação do Ce^{3+} após a absorção de raios X pelas camadas internas passando pelas bordas L_{II-III} do Ba e L_{III} do Ce. Após a absorção dos fótons há a criação de pares elétrons-buracos com processo de relaxação através de efeitos fotoelétrico e Auger, como descritos anteriormente. Quando se excita em torno das bordas L do Ba, não há a criação de fotoelétrons e elétrons Auger extras. Isso porque as principais linhas de fluorescência $L_{\alpha 1}$ (4466,5 eV) e $L_{\beta 2}$ (5154,4 eV), quando o Ba é excitado na borda L_{III} (5247 eV), e $L_{\beta 1}$ (4828,3 eV) e $L_{\gamma 1}$ (5531,4 eV), quando o Ba é excitado na borda L_{II} (5624 eV), não tem energia suficiente para excitar a camada de outros íons da matriz, ou seja, a energia emitida por fluorescência não é absorvida por nenhum outro íon. Quando agora a amostra é excitada em torno da borda L_{III} do Ce, uma das suas principais linhas de fluorescência $L_{\beta 2}$ (5614 eV) pode excitar a borda L_{II} do Ba. Este processo de transferência de energia (TE) contribui para a criação de fotoelétron e elétrons Auger extras. Os elétrons extras gerados via espalhamento inelástico de elétrons extras têm pouco efeito, visto que a intensidade real da emissão do

Ce^{3+} será determinada principalmente pelo número de Ce^{3+} originalmente excitado pelos raios X incidente. Por esse motivo não se vê uma mudança da área da curva XEOL em torno da borda L_{III} do Ce.

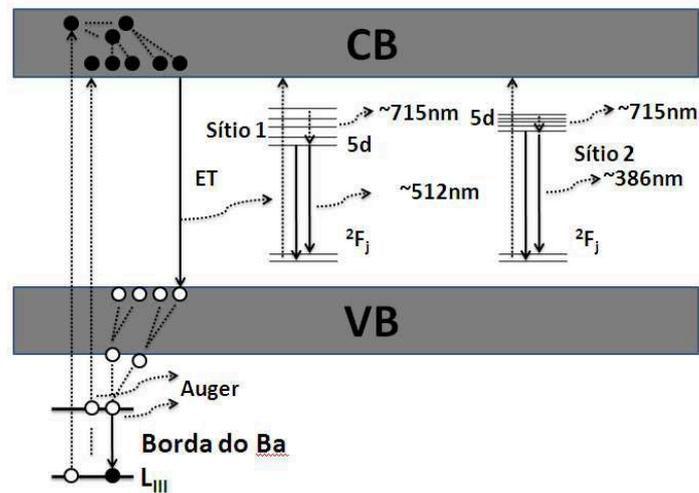


Figura 5.17 – Esquema de XEOL excitado na borda L_{III} do Ce.

Quando a amostra é excitada em torno das bordas L do Ba, os elétrons da banda de condução recombinam com os buracos na parte superior da banda de valência transferindo energia (TE) suficiente para promover elétrons do estado fundamental para o estado excitado do Ce^{3+} . Quando a amostra também é excitada em torno da borda L do Ce, algumas recombinações delas vão produzir fótons que podem excitar diretamente o Ce^{3+} , além do processo de excitação do Ce^{3+} quando a amostra é excitada nas bordas L do Ba. As espécies de Ce^{3+} excitadas decaem do estado excitado de configuração $4f^65d^1$ para o estado fundamental $4F$ gerando o espectro XEOL composto por duas bandas largas em torno de 380 nm e em torno de 515 nm (ver *Figura 5.17*).

Todo o processo envolvido no XEOL do Ce^{3+} também pode ser descrito e explicado de forma análoga ao feito no caso da amostra dopada com Eu. Onde, neste caso, um novo conjunto de equações diferenciais que representam a taxa de elétrons e buracos nas bandas de condução e de valência e no centro luminescente deve ser pensado. Em trabalhos futuros serão realizadas toda a descrição matemática dos processos envolvidos no XEOL do Ce^{3+} dopado no $BaAl_2O_4$.

CAPÍTULO 6 – Conclusões e perspectivas

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusões

Todos os resultados apresentados nesta tese foram destinados principalmente ao estudo das propriedades dos defeitos nos aluminatos de bário, obtidas por diferentes técnicas de caracterização e métodos de modelagem computacional.

Do ponto de vista da modelagem computacional foram realizados os estudos dos defeitos intrínsecos e extrínsecos, das transições eletrônicas e propriedades da superfície.

Numa primeira etapa se buscou, através de ajuste empírico, um conjunto de potenciais que reproduzisse toda a família dos aluminatos de bário e seus óxidos de partidas. Os potenciais encontrados se mostraram eficientes na reprodução dos sistemas em estudo com uma diferença percentual média de 1,8% entre os valores calculados comparados com os valores experimentais para os parâmetros de rede.

Em seguida, a formação defeitos intrínsecos do tipo Shottky e Frenkel foi estudada em todos os sistemas dos aluminatos de bário. Os resultados mostraram que o defeito pseudo-Schottky de BaO é o mais provável nas estruturas do $Ba_{18}Al_{12}O_{36}$ e do $Ba_4Al_2O_7$. No $Ba_{2,33}Al_{21,33}O_{34,33}$ o defeito Frenkel de oxigênio é o predominante. Já no $BaAl_2O_4$ (P6₃), $BaAl_2O_4$ (P6₃22), $Ba_3Al_2O_6$ o defeito Frenkel de Bário é mais provável. Todos os defeitos intrínsecos em que há a participação de vacâncias de alumínio são poucos prováveis de ocorrer, isso por apresentarem energia de solução alta comparada com os outros tipos de defeitos. Esse resultado reafirma o mecanismo de fosforescência de longa duração mais aceito na literatura propõem que as vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) agem como armadilhas de elétrons, enquanto que os buracos criados na banda de valência podem ser armadilhados por vacâncias de estrôncio (V_{Ba}).

A modelagem dos defeitos extrínsecos gerados pelos íons terras raras trivalentes no $BaAl_2O_4$, foi feita utilizando dois métodos para se calcular as energias de soluções. O primeiro deles, o método tradicional que considera o defeito no limite da diluição infinita. O segundo método, o método da solução ideal, até então não reportado na

literatura, implementado por nosso grupo, apresenta a vantagem de se obter informações adicionais como o limite de solubilidade dos dopantes na matriz. Os resultados obtidos pelos dois métodos apresentam as mesmas tendências quando aos defeitos energeticamente mais prováveis para os íons terras raras. Os resultados sugerem que os íons terras raras podem ser divididos em dois grupos de acordo com a energia de solução, em ambas as temperaturas. A 0 K, no primeiro grupo, que vai do Ce ao Dy, o mecanismo mais provável envolve a substituição no sítio de bário compensado por oxigênio intersticial. No segundo grupo, que vai do Ho ao Lu, o mecanismo mais provável envolve a substituição no sítio de alumínio. Já a 293 K, o primeiro grupo vai do Ce ao Eu, e o segundo grupo vai do Gd ao Lu. Do método da solução ideal podemos estimar que o limite de solubilidade dos íons terra raras no BaAl_2O_4 é de $\sim 1,43\text{mol}\%$.

Da modelagem computacional também foi realizado o estudo do processo de redução $\text{RE}^{3+} \rightarrow \text{RE}^{2+}$ utilizando nove gases como agente redutor. O objetivo do estudo foi de verificar quais destes agentes redutores são mais eficientes no processo de redução dos íons terras raras na matriz do BaAl_2O_4 . Os dois métodos utilizados apresentaram as mesmas tendências para a incorporação dos íons. Ambos os métodos mostram que a incorporação envolvendo o CO como agente redutor, é o esquema energeticamente mais provável a 0 K, e a 293 K. A incorporação envolvendo o H_2 é o segundo esquema mais provável. Por outro lado, o esquema envolvendo HF como agente redutor, e o esquema envolvendo CO_2 como agentes redutores não são tão efetivos.

Dos resultados de modelagem computacional, as posições dos íons terras raras e seus primeiros vizinhos da configuração de menor energia de solução foram utilizadas nos cálculos dos parâmetros do campo cristalino e, conseqüentemente, nas obtenções das transições $f-f$ dos íons terras raras. Os valores dos B_q^k obtidos do Eu^{3+} e Dy^{3+} são todos diferentes de zero, indicando que a simetria local dos sítios é baixa, com uma simetria local C_1 .

As propriedades de superfícies foram estudadas para uma grande variedade de superfícies para o índice de Miller do BaAl_2O_4 . Dos resultados pode-se ver que as superfícies (001) apresentam menor energia de superfície antes e depois da relaxação e que as superfícies com índices de Miller até 2, tem maiores energias de superfície do que todas as outras, variando entre 1,48 e 2,76 Jm^{-2} . A morfologia da partícula

construída a partir das energias de superfície relaxada é dominada pelas superfícies (011) e (100) com uma forma hexagonal facetada.

No que se refere à parte experimental, o BaAl_2O_4 puro e dopado foi produzido e caracterizado. Foram utilizadas as técnicas de análises térmicas, Difração de raios X, e microscopia de transmissão e varredura, espectroscopia óptica e espectroscopia de absorção de raios X.

O processo de produção via a técnica sol-gel protéico mostrou-se eficiente em produzir nanopós de BaAl_2O_4 puro e dopado com íons terras raras. A partir das técnicas de análise térmica e difratometria de raios X foi possível determinar uma rota de produção de BaAl_2O_4 dopados com terras raras. A melhor condição para a calcinação foi a 1100°C por 2 horas. As análises qualitativas por difração de raios X confirmam a formação de fase única do BaAl_2O_4 puro e dopado.

A morfologia e uma estimativa do tamanho da partícula foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. A forma hexagonal facetada é observada na maioria das partículas. Elas se apresentaram de forma isolada e aglomerada. A variação nos tamanhos das partículas é observada no intervalo de 30 nm a 110 nm.

As emissões características do Eu^{3+} foram observadas nos espectros de emissão dos sistemas $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ indicando a incorporação dos íons terras raras às matrizes durante a síntese. Uma intensa emissão é atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que indica que o íon de Eu está em um sítio de baixa simetria, confirmando as previsões da modelagem computacional.

Os resultados obtidos através das técnicas XAS, DXAS e XEOL, mostram que quando as amostras de BaAl_2O_4 dopadas são excitadas com raios X na faixa em torno da borda de absorção L do Ba ou do dopante, a área das curvas XEOL aumenta com o aumento da energia dos fótons. Nas amostras dopadas com Eu, a irradiação com raios X reduz grande parte do Eu^{3+} para Eu^{2+} e o como o segundo não é estável na matriz retorna a forma Eu^{3+} . Durante a irradiação emissões típicas do Eu^{2+} e do Eu^{3+} foram observados e sua intensidade depende da energia do fóton incidente: enquanto a emissão XEOL do Eu^{2+} sempre aumenta como o aumento de energia de raios X, a intensidade de emissão XEOL do Eu^{3+} é aproximadamente constante para os fótons de raios X em

torno da borda L_{III} do Eu e uma ligeira diminuição na energia dos fótons de raios X em torno da borda L_{III} do Ba. Nas amostras dopadas com Dy, o espectro de luminescência óptico XEOL mostram transições típicas ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_j$ ($j=15/2, 13/2, 11/2, 9/2$), sendo a mais intensa a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. O espectro do Dy no $BaAl_2O_4$ é pela primeira vez reportado. Os resultados de EXAFS mostram que o Dy pode ser incorporado nos sítios de Ba e Al, reafirmado pelos resultados de modelagem computacional. O espectro XEOL da amostra dopada com Ce^{3+} apresenta duas bandas intensas de emissão causadas pela transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2,7/2}$. As duas bandas de emissão observadas são divididas em duas componentes devido à incorporação do Ce^{3+} em dois sítios não equivalentes. Os resultados realizados no modo de pacote único (*single bunch*) do LNLS mostram que o tempo de vida de cintilação do Ce^{3+} no $BaAl_2O_4$ é em torno de $44,3 \pm 0,2$ ns.

As análises realizadas a partir dos dados obtidos através das técnicas DXAS em função da temperatura mostram que não existe uma mudança definitiva na valência das espécies Eu^{3+} para Eu^{2+} , ou seja, a irradiação não pode produzir espécies Eu^{2+} estáveis na rede destes materiais, ou seja, parte dos íons Eu tendem a retornar para a valência Eu^{3+} indicando que o ambiente em torno dos íons Eu influenciam na estabilidade da valência. Condições que estabilizam os íons európio na valência 2+, como a codopagem por outro íon terra rara, serão investigadas em trabalhos futuro, levando em conta a aplicabilidade dos materiais produzidos e estudados em cerâmicas industriais.

Com os dados experimentais e de modelagem computacional foi possível propor um modelo de XEOL do sistema $BaAl_2O_4:Eu$. Após a amostra ser excitada com raios X em torno da borda L do Ba ou do dopante uma cascata de processos são desencadeada. Sendo assim o modelo proposto compreende das seguintes etapas: i- Absorção de raios X pelas camadas internas dos íons gerando ao final do processo uma quantidade de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência; um número de elétrons foi gerado na banda de condução, que decai para o fundo da banda através de espalhamento inelástico elétron-elétron. ii- Muitos dos elétrons na parte inferior da banda de condução, recombinaem com os buracos na parte superior da banda de valência, e algumas recombinações delas vão produzir fótons que podem excitar diretamente o Eu^{2+} e/ou íons do Eu^{3+} . Como na matriz tem a contribuição de dois centros luminescentes (Eu^{2+} e Eu^{3+}), a eficiência total proposta é dada pela soma da eficiência de cada centro luminescente e que a energia $E_{e/h}$ necessária para criar um par

elétron-buraco não depende apenas da $E_{incidente}$, mas que devem incluir todos os outros processos que contribuem para a criação do par elétron–buraco, como o efeito fotoelétrons e processo Auger. O número de centro luminescente é também incluído na equação da eficiência luminescente, já que a quantidade de Eu muda com a incidência de raios X com a redução do $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. As equações que relacionam a quantidade de centros luminescente de Eu^{3+} e Eu^{2+} foram obtidas a partir de um conjunto de equações diferenciais que descrevem a taxa de elétron na banda de condução e de valência e nos centros luminescentes.

Vale ressaltar que a proposta do mecanismo XEOL apresentada neste trabalho é inédito e que, a partir dele, pode-se descrever e explicar o mecanismo XEOL quando o BaAl_2O_4 dopado com outros íons. Os cálculos, como realizado no caso da amostra dopada com Eu, serão realizados em trabalhos futuros para o Dy e Ce.

Outro resultado inédito deste trabalho se refere às reações de estado sólido utilizadas para calcular as energias de solução dos defeitos extrínsecos, onde é possível obter o limite de solubilidade do dopante na matriz.

6.2. *Sugestões para trabalhos futuros*

Pretendemos continuar com a aplicação da modelagem computacional em paralelo com a produção e caracterização de outros sistemas com propriedades ópticas, como também estudas aspectos ainda em aberto no BaAl_2O_4 . Entre as atividades a serem realizadas estão:

- Criação dos mecanismos que expliquem todos os processos envolvidos no XEOL das amostras dopadas com Dy e Ce. Incluindo a descrição e solução das equações diferenciais que representam tais processos.
- Realização de medidas de absorção ópticas e de termoluminescências das amostras puras e dopadas.
- Realizar um estudo das influências de diferentes co-dopante na estabilização dos íons de európio na valência 2+ e da intensidade e eficiência da fosforescência nos sistemas BaAl_2O_4 e SrAl_2O_4 produzidos através da técnica sol-gel protéico.
- Realizar um estudo no processo de transferência de técnica produzida neste trabalho a ser implementado em grande escala na indústria de cerâmicas, aproveitando o projeto existente entre o LPCM – DFI – UFS e a empresa Cerâmica Sergipe S/A (Escurial).
- Realizar o estudo, experimentalmente e através da modelagem computacional, dos sistemas dos aluminatos binários de estrôncio/cálcio ($\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$), estrôncio/bário ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) e bário/cálcio ($\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) dopados com ions terras raras.

CAPÍTULO 7 – Bibliografía

BIBLIOGRAFIA

- AITASALO, T.; DEREN, P.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; KRUPA, J.; LASTUSAARI, M.; LEGENDZIEWICZ, J.; NIITTYKOSKI, J.; STREK, W., *J. Solid State Chem.*, v. 171, p. 114, 2003.
- AITASALO, T.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LASTUSAARI, M.; NIITTYKOSKI, J., *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 4589–4598, 2006.
- AIZAWA, H.; KOMURO, S.; KATSUMATA, T.; SATO, S.; MORIKAWA, T., *Thin Solid Films*, v. 496, p. 179-182, 2006.
- ANTIPOV, E. V.; LYKOVA, L. N.; PAROMOVA, M. V.; ROZANOVA, O. N.; KOVBA, L. M., *Koordinatsionnaya Khimiya*, v. 13, p.1119-1122, 1987.
- ARAGÃO, W. M.; ISBERNER, I. V.; CRUZ, E. M. de O., *Água de coco. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros*, v. 24, p. 5-32, 2001.
- ARAUJO, R. M.; LENGYEL, K.; JACKSON, R. A.; KOVÁCS, L.; VALERIO, M. E. G., A., *Condens. Matter*, v. 19, p. 046211, 2007.
- ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, Philadelphia: Brooks Cole, 1976.
- ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G.; SHEN, J.; MA, J., *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 18, p. 3, 2002.
- ATTWOOD, D. T., *Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation principles and applications*, Cambridge Univ. Press 2000
- BORN, M.; MAYER, J. E., *Z. Physik*, v. 75, p. 1-18, 1932.
- BEQUEREL, J., *Phys. Z.*, v. 8, p. 632, 1908.
- BETHE, H. *J. Phys. Z.*, v. 8, p. 218, 1930.
- BERTAUT, F., *C R Acad Sci*, v. 246, p. 3447, 1958.
- BIANCONI, A.; GARCIA, J.; BENFATTO, M., *Topics in Current Chemistry*, Mandelkow, I., Bookbinding (ed); Lüderitz & Bauer; Berlin, 1988.
- BIZARRI, G., *J. Cryst. Growth*, v. 312, p. 1213–1215, 2010.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M., *Introdução à difração de raios-X em cristais*, Universidade Federal do Ceará, 2000.

- BLEWETT, J. P., *J. of Synchrotron radiation*, v. 5, p.135,1998.
- BRINKER, C. J.; SCHERE, G. W., *Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, academic press, USA, 1990.
- BRITO, H. F.; MALTA, O. L., CARVALHO, C. A. A.; MENEZES, J. F. S.; SOUZA, L. R.; FERRAZ, R., *J. Alloys Comp.*, v. 275, p. 254–257, 1998.
- BROWN, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. London: Chapman and Hall, p. 1, 1988.
- BROWN, T. L.; LEMAY JR. H. E.; BURSTEN, B. E., *Química ciência central, Ed. LTC*,1999.
- CAO, G., *Nanosstructures and nanomaterials*, Imperial College press, London, 2004.
- CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K., *J. Chem. Phys.*, v. 90, p. 3443, 1989.
- CASCALES, C.; BALDA, R.; JUBERA, V.; CHAMINADE, J. P.; FERNÁNDEZ, J., *Optics express*, v. 16, p. 2654, 2008.
- CATLOW, C.R.A; NORGETT, M. J., *Lattice structure and stability of ionic materials*, AERE Harwell, 1976.
- CATLOW, C.R.A., *Theory of Simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystal, Lecture Notes in Physics - Computer simulation of Solids* v. 166, Berlin, p. 3-20, 1982.
- CAVALLI, E.; BETTINELLI, M.; BELLETTI, A.; SPEGHINI, A., *J. Alloys Compd.*, v. 341, p. 107, 2002.
- CEZAR, J. C.;2SOUZA-NETO, N. M.;4PIAMONTEZE, C.; TAMURA, E.;8GARCIA, F.; CARVALHO, E. J.; NEUESCHWANDER, R. T.; RAMOS, A. Y.; TOLENTINO, H. C. N.; CANEIRO, A.; MASSA, N. E.; MARTINEZ-LOPE,M. J.; ALONSO, J. A.; ITIÉF, J. P., *J. Synchrotron Rad.*, v. 17, p. 93–102, 2010.
- CHANG, C.; MAOA, D.; SHENA, J.; FENG, C., *J. Alloys Compd*, v. 348, p. 224-230, 2003.
- CHANG, C.; MAO, D., *Thin Solid Films*, v. 460, p. 48-52, 2004.
- CICILLINI, S. A. *Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante*. São Paulo: Tese de Doutorado, USP, 2006.

- CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N., *Microscopy Techniques for Material Science*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2002.
- CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; JOBIC, S.; DENIARD, S.; WHANGBO, M.-H; GARCIA, A.; LE MERCIER, T., *Chem. Mater.*, v. 17, p. 3904-3912, 2005.
- CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; LE MERCIER, T.; DENIARD, P.; JOBIC, S.; WHANGBO, H., *Chem. Mater.*, v. 18, p. 3212-3220, 2006.
- CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; JOBIC, S.; DENIARD, P.; WHANGBO, M.H.; GARCIA, A.; LE MERCIER, T., *Solid State Sci.*, v. 9, p. 608-612, 2007.
- COLBOURN, E. A.; MACKRODT, W. C.; TASKER, P. W., *J Mater Sci*, v. 18, p. 1917-1924, 1983.
- COMBES, C. M.; DORENBOS, P.; VAN EIJK, C. W. E.; PEDRINI, C.; DEN HARTOG, H. W.; GESLANDD, J. Y.; RODNYIE, P. A., *J. Lumin.*, v. 65, p. 71, 1997.
- COTTON, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, 2006.
- CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. Estados Unidos da América: Addison-Wesley Publishing Company, segunda edição, 1978.
- DARTYGE, E.; DEPAUTEX, C.; DUBUISSON, J. M.; FONTAINE, A.; JUCHA, A.; LÉBOUCHER, P; TOURILLON, G., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, v. 246, p. 452-460, 1986.
- DAVIES, M. J.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W., *J. Mater. Chem.*, v. 4, p. 813-816, 1994.
- DERENZO, S. E.; WEBER, M. J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M. K., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, v. 505, p. 111-117, 2003.
- DICK, B.G.; OVERHAUSER, A.W., *Phys. Rev*, v. 112, p. 90-130, 1958.
- DORENBOS, P., *J. Alloys Compd.*, v. 341, p. 156, 2002.
- EWALD, P.P., *Ann. Phys.*, v. 64, p. 253-287, 1921.
- FAUCHER, M.; DEXPERT-GHYS, J; CARO, P, *Phys. Rev. B*, v. 21, p. 3689, 1980.
- FAUCHER, M.; DEXPERT-GHYS, J, *Phy. Rev. B*, v. 24, p. 6, 1980.
- FU, Z.; ZHOU, S. ZHANG, S., *J. Phys. Chem.*, v. B 109, p. 14396, 2005.
- GALE. J. D., Empirical potential derivation for ionic materials, *Phil. Mag. B*, v. 73, p. 3, 1996.

- GALE, J. D. GULP - a computer program for the symmetry adapted simulation of solids, *JCS Faraday Trans.*, v. 93, p. 629, 1997.
- GALE, J. D.; ROHL, A. L., *Mol. Simul.*, v. 29, p. 291, 2003.
- GONG, X.; WU, P.; CHAN, W.; CHEN, W., *J. Phys. Chem. Solids*, v. 61, p. 115, 2000.
- GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S., *Annual Rev. Mat. Scie.*, v. 27, p. 69-88, 1997.
- GU, F.; WANG, S. F.; LU, M. K.; ZOU, W. G.; ZHOU, G. J.; XU, D.; YUAN, D. R., *J. Cryst. Growth*, v. 260, p. 507-510, 2004.
- GUANGHUAN, L.; TAO, L.; YANHUA, S.; GUIMEI, G.; JIJING, X.; BAICHAO, A.; SHUCAI, G.; GUANGYAN, H., *Journal of rare earths*, v. 28, p. 22, 2010.
- HAINES, P. J. *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. London: Blackie Academic & Professional, p. 286, 1995.
- HAPPEK, U.; CHOIA, J.; SRIVASTAVA, A. M., *J. Lumin.*, v. 94, p7, 2001.
- HODJATI, S.; BERNHARDT, P.; PETIT, J. R. C., *Appl. Catal. B*, v. 19 (3-4), p. 209-219, 1998.
- HUANG, S.-Y.; VON DER MUEHLL, R.; RAVEZ, J.; COUZI, M., *J. Solid State Chem.*, v. 110, p. 97-105, 1994.
- IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I., *Cerâmica*, São Paulo, v.26, p.17-24, 1980.
- ITIE, J. P.; POLIAN, A.; CALAS, G.; PETIAU, J.; FONTAINE, A; TOLENTINO, H., *Phys. Rev. Lett.*, v. 63, p. 4-8, 1989.
- JIUPING, Z.; HONGBIN, L.; QIANG, S.; PIETER, D.; DANANS, B. M., *Journal of Rare Earth*, v. 25, p. 568, 2007.
- KAHLENBERG, V., *Mineralogical Magazine*, v. 65, p. 533-541, 2001.
- KATSUMATA, T.; KOHNO, Y.; KUBO, H.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T., *Review of scientific instruments*, v. 76, p. 084901, 2005.
- KITTEL, C., *Introdução á física do estado sólido*, Ed. Guanabara dois, 5° edição, 1978.
- KOCK, E. E., *Handbook on Synchrotron Radiation*, North Holland Publishing Company, 1988.

- KONINGSBERGER, D. C., *X-ray Absorption Spectroscopy*; KONINGSBERGER D. C.; Prins R, (ed); John Wiley & Sons; New York, 1988.
- KROGER, F. A.; VINK, H. J., *Solid State Physics*, v.3, Edited by Seitz, F., Turnbull, P., Academic, Press: New York, 1956.
- JACKSON, R. A., VALERIO, M. E. G.; SANTOS, M. A. C.; AMARAL, J. B., *Phys. Stat. Sol.* (c) 2, v. 1, p. 476-480, 2005.
- JIA, D.; WANGB, X.-J.; KOLKA, E.; YENA, W. N., *Optics Communications*, v. 204, p. 247-251, 2002.
- JUA, S. H.; OHA, U. S.; CHOIA, J.C.; PARKA, H. L.; KIMB, T. W.; KIMC, C. D., *Materials Research Bulletin*, v. 35, p. 1831–1835, 2000.
- JUDD, B. R, *Phys. Rev.*, v. 127, p. 750, 1962.
- JUSTEL, T.; BECHTEL, H.; MAYR, W.; WIECHERT, D., *J. Lumin.*,v. 104, p. 137, 2003.
- LEE, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*. Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999.
- LEIGH, G. J., *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*; LEIGH, G. J., ed.; Blackwell Scientific: Oxford, P. 43, 1990.
- LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 18, p. 1149-1161,1985.
- LI, Z.-F; ZHOU, L.; YU, J.-B.; ZHANG, H.-J.; DENG, R.-P.; PENG, Z.-P.; GUO, Z.-Y., *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 2295, 2007.
- LI, S.; WANGA, W.; CHEN, Y.; ZHANG, L.; GUO, J.; GONG, M., *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1048-1051, 2009.
- LIU, B.; SHI, C. S.; QI, Z. M., *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, p. 191111, 2005.
- LIDE, D.R., *Handbook Of Chemistry And Physics*,87Ed., 2007.
- LIDIARD, A. B.; NORGETT, M. J., *Point Defect in Ionic Crystals in Computational Solid State Physics* , ed. F. Herman, N. W. Dalton e T. R. Kohler, p. 385, 1972.
- LIN, Y.; ZHANG, Z.; TANG, Z.; ZHANG, J.; ZHENG, Z.; LU, X., *Mater. Chem. Phys.* v. 70, p. 156-159, 2001.
- LOU, Z.; HAO, J.; COCIVERA, M., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 35, p. 2841–2845, 2002.
- LÜ, X.; SHU, W.; YU, Q.; FANG, Q.; XIONG, X., *Glass Phys. Chem.* v. 33, p. 62–67, 2007.

- NAKAZAWA, E.; MURAZAKI, Y.; SAITO, S., *J. appl. Phys.* v. 100, p. 113113, 2006.
- MADELUNG, E., *Phys. Z.*, v. 19, p. 524–532, 1918.
- MALTA, O. L., *Chem. Phys. Lett.*, v. 88, p. 353, 1982.
- MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura*, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.
- MACÊDO, M. A.; SASAKI, J. M. *Patente N° INPI 0203876-5*, 1998.
- MCKEEVER, S. W. S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge Solid State Science Series, USA, 1985.
- MACHADO, F. S., *Dissertação de mestrado*, Minas gerais, UFMG, 2010.
- MCKEEVER, S. W. S. *thermoluminescence of solids*, Cambridge Solid State Science Series, USA, 1985.
- MACKRODT, W. C.; STEWART, R. F., *J Phys C*, v. 10, p. 1431-1446, 1977.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C., *Quim. Nova*, v. 28, p. 111-117, 2005.
- MARGARITONDO, G. *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford : Oxford University Press, 1988.
- MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B., In: Canevarolo Junior., S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p.209-228, 2004.
- MATSUZAWA, T; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N.; MURAYAMA, Y., *J. Electrochem. Soc.*, v. 143, p. 2670, 1993.
- MURAYAMA, Y., Luminous paints. In: Shionoya, S., Yen, W.M. (Eds.), *Phosphor Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, p. 651-658, 1999.
- MARES, J. A.; BEITLEROVA, A.; NIKL, M.; SOLOVIEVA, N.; D'AMBROSIO, C.; BLAZEK, K.; MALY, P.; NEJEZCHLEB, K.; NOTARISTEFANI, F., *Radiat. Meas.* v. 38, p. 353, 2004.
- MASLEN, E. N., STRELTSOV, V. A., ISHIZAWA, N., *Acta Crystallogr. B.*, v. 52, p. 414-422, 1996.
- MCKALE, A. G., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 110, p. 3763, 1988.
- MELLO, A. C., *Dissertação de Mestrado*, São Cristóvão, SE, UFS, 2008.

- MENESES, C. T., *Dissertação de Mestrado*, São Cristóvão, SE, UFS, 2003.
- MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SOTERO, A. P.; TAMURA, E.; GARCIA, F; SASAKI, J. M., *J. Synchrotron Rad.*, v. 13, p. 468–470, 2006.
- MENESES, C.; FLORES, W; SASAKI, J., *Chem. Mater.*, v. 19, p. 1024– 1027, 2007.
- MOELLER, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Press: New York, v. 26, 1975.
- MONTES, P. J. R.; VALERIO, M. E. G.; AZEVEDO, G. M., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, v. 266, p. 2923–2927, 2008.
- MONTES, P. J. R., *Tese de doutorado*, São Cristóvão, 2009.
- MORRISON, C. A.; WORTMAN, D. E.; KARAYANIS, N., *J. Phys. C.*, v. 9, p. L191, 1976.
- MOTT, N. F.; LITTLETON, M. J., *Trans. Faraday Soc.*, v. 34, p. 485-499, 1938.
- MURAYAMA, Y.; TAKEUCHI, N.; AOKI, Y.; MATSUZAWA, T. *U.S. Patent No. 5*, v. 424, p. 006, 1995.
- NEDELEC, J. M., *J. Nanomaterials*, Article ID 36392, 2007.
- NEWVILLE, M. *Tutorial*, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL, 2004.
- OFELT, G. S., *J. Chem. Phys.*, v. 37, p. 511, 1962.
- OHTA, M.; MARUYAMA, M.; HAYAKAWA, T.; NISHIJO, T.; *J. Ceram. Soc. Japan.*, v. 108 p. 284, 2000.
- OSHIO, S.; KITAMURA, K.; SHIGETA, T.; HORII, S.; MATSUOKA, T.; TANAKA, S.; KOBAYASHI, H., *J. Electrochem. Soc.*, v. 146, p. 392–399, 1999.
- PARK, J.-G.; CORMACK, A. N., *J. Solid State Chem.*, v. 121, p. 278-290, 1996.
- PASCARELLI, S.; MATHON, O; AQUILANTI, G., *J. Alloys Compd.*, v. 362, p. 33–40, 2004.
- PÉDRINI, C., *Physics of the Solid State*, v. 47, p. 1406, 2005.
- PENG, M.; PEI, Z.; HONG, G.; SU, Q., *J. Mater. Chem.*, v. 13, p. 1202, 2003.
- PENG, M.; PEI, Z.; HONG, G.; SU, Q., *Chem. Phys. Lett.*, v. 371, p. 1–6, 2003.
- PENG, M.; HONG, G., *J. Lum.*, v. 127, p. 735-740, 2007.

- PHIZACKERLEY, R. P.; REK, Z. U.; STEPHENSON, G. B.; CONRADSON, S. D.; HODGSON, K. O.; MATSUSHITA, T.; OYANAGI, H., *J. Appl. Cryst.*, v. 16, p. 220–232, 1983.
- PICHON, C; LYNCH, J., *Oil & Gas Science and Technology-Rev.*, v. 60, p. 735, 2005.
- PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R., *Chem. Mater.*, v. 12, p. 21, 2001.
- POORT, S. H. M.; BLOKPOEL, W. P.; BLASSE, .G, *Chem. Mater.*, v. 7, p. 1547-1551, 1995.
- QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S., *Cerâmica*, v. 47, p. 301, 2001.
- QIU, Z.; ZHOU, Y.; LU, M.; ZHANG, A.; MA, Q., *Acta Materialia*, v. 55, p. 2615-2620, 2007.
- RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J. E. *Princípios Básicos de XAS e XPS*. 2003. Disponível em <http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/edrxex_1/extras/fotoeletron-vf.pdf> Acesso em 06 de janeiro de 2011.
- RODRIGUES, A. R. D.; CRAIEVICH, A. F.; SILVA, C. E. T. G., *J. Synchrotron Rad.*, v. 5, p. 1157–1161, 1998.
- ROOH, G.; KIM, H. J.; PARK, H.; KIM, S., *J. Cryst. Growth*, v. 312, p. 2243, 2010.
- RYU, H.; SINGH, B. K.; BARTWAL. K. S., *Phys. B*, v. 403, p. 126-130, 2008.
- RYU, H.; BARTWAL, K. S., *Cryst. Res. Technol.*, v. 44, p. 69-73, 2009.
- SAKAI, R.; KATSUMATA, T.; S. KOMURO, S.; MORIKAWA T., *J. Lum.*, v. 85, p. 149-154, 1999.
- SAYERS, D. E.; STERN, E. A.; LYTTLE, F. W., *Phys. Rev. Lett.s*, v. 27, p. 1204-1207, 1971.
- SHANNON, R. D., *Acta Cryst.*, A, v. 32, p. 751-767, 1976.
- SILVA, S. *Catálogo Rural*. Disponível em: <<http://www.agrov.com/vegetais/frutas/coco.htm>>. Acesso em 6 de Janeiro de 2011.
- SINGH, V.; CHAKRADHAR, R. P. S; RAO, J. L.; ZHUA, J.-J., *Mater. Chem.y Phys.*, v. 111, p. 143-148, 2008.
- STEFANI, R., RODRIGUES, L. C. V.; CARVALHO, C. A. A.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H. F., LASTUSAARI, M., HÖLSÄ, J., *Opt. Mater.s*, v. 31, p. 1815-1818, 2009.

SZAILER, T.; KWAK, J. H.; KIM, D. H.; SZANYI, J.; WANG, C.; PEDEN, C. H. F., *Catal. Today*, v. 114, p. 86-93, 2006.

SU, Q.; LIANG, H.; LI, C.; HE, H.; LU, Y.; LI, J.; TAO, Y., *J. Lumin.*, v. 927, p. 122-123 , 2007.

SURIYAMURTHYA, N.; PANIGRAHI, B. S., *J. Lum.* v. 127, p. 483–488, 2007.

TAKEYAMA, T.; NAKAMURA, T.; TAKAHASHI, N.; OHTA, M., *Solid State Sci.*, v. 6, p. 345-348, 2004.

TASKER, P. W. *U.K.A.E.A Report. AERE-R-9130*, United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, UK, 1978.

TASKER, P. W., *J Phys C*, v. 12, p. 4977-4983, 1979.

TASKER, P. W.; DUFFY, D. M., *Surf Sci*, v. 137, p. 91-102, 1984.

TOLENTINO, H.; DARTYGE, E.; FONTAINE, A.; TOURILLON, G., *J. Appl. Cryst.*, v. 21, p. 15–22, 1988.

TOLENTINO, H.; CEZAR, J. C.; CRUZ, D. Z.; COMPAGNON-CAILHOL, V.; TAMURA, E.; ALVES, M. C. M., *J. Synchrotron Radiat.* v. 5, p. 521, 1998.

TEO, B. K., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 99, p. 3854, 1977.

TEO, B. K.; LEE, P. A., *Am. Chem. Soc.*, v. 101, p. 2815, 1979.

TEO, B. K.; JOY, D. C., *EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications*, New York, 1981.

VLECK, V., *Phys. Rev.*, v. 52, p. 1178, 1937.

YAMAMOTO, H.; MATSUZAWA, T., *J. Lumin.*, v. 287, p. 72-74, 1997.

ZHANG, J.; ZHANG, Z.; WANG, T.; HAO, W., *Mater. Lett.*, v. 57, p. 4315, 2003.

ZHANG, L.; WANG, L.; ZHU, Y., *Adv. Funct. Mater.*, v. 17, p. 3781-3790, 2007.

ZHONG, J. B.; WANG, J. L.; LIN, T.; GONG, M. C.; LIU, M.; CHEN, Y. Q., *J. Hazard. Mater.*, v. 140, p. 200-204, 2007.

ZHONGA, R.; ZHANGA, J.; ZHANGA, X.; LUA, S.; WANGA, X.-J., *J. Lum.*, v. 119-120, p. 327–331, 2006.

ZHAO, C.; CHEN, D.; YUAN, Y.; WU, M., *Mater. Sci. Eng. B*, v. 133, p. 200-204, 2006.

- VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M., *Química Nova*, v. 25, p. 287-299, 2002.
- WALRAND, G.; BEHERTS, M., *Inorg Chim Acta*, v. 109, p. 83-90, 1985.
- WALZ, L.; HEINAU, M.; NICK, B.; CURDA, J., *J. Alloys Compd.*, v. 216, p. 105-112, 1994.
- WATSON, G. W.; OLIVER, P. M.; PARKER, S. C., *Phys. Chem. Minerals*, v. 25, p. 70-78, 1997.
- WEBER, M. J., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, v. 527, p. 9–14, 2004.
- WENDLANDT, W. W., *Thermal analysis*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, p.1. 1986.
- WENDHAUSEN, P. A. P., *Análises Térmicas*, Curso de graduação em engenharia de materiais-caracterização de materiais III. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- WIEDEMANN, H., *Synchrotron radiation*, Stanford, v. 274, 2003.
- WYBOUNER, B.G., *Spectroscopy Properties of Rare Earths*, Wiley-Interscience, New York, 1965.
- XING, D.-S.; GONG, M.-L.; QIU, X.Q.; YANG, D.-J.; CHEAH, K.-W., *Mater. Lett.*, v. 60, p. 3217–3220, 2006.
- ZARZYCKI, J., *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, v. 8, p. 17-22, 1997.

CAPÍTULO 7 – Apêndices

APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentado todas as energias de formação das vacâncias calculada para todas as estruturas dos aluminatos de bário, vê *Tabela A.1*, e as posições dos defeitos intersticiais.

Tabela A.1 – Energia de formação de vacâncias calculadas nos aluminatos de bário.

Ba _{2,33} Al _{21,33} O _{34,33}		Ba ₄ Al ₂ O ₇		Ba ₁₈ Al ₁₂ O ₃₆	
Defect	Energy(eV)	Defect	Energy(eV)	Defect	Energy(eV)
V _{Ba1}	17.12	V _{Ba1}	16.44	V _{Ba1}	17.56
V _{Ba2}	18.42	V _{Ba2}	18.22	V _{Ba4}	18.05
V _{Ba3}	17.31	V _{Ba3}	16.69	V _{Ba5}	18.00
V _{Al1}	56.46	V _{Ba4}	15.51	V _{Ba6}	18.80
V _{Al2}	61.39	V _{Ba5}	16.08	V _{Al1}	61.39
V _{Al3}	58.24	V _{Ba6}	17.96	V _{Al2}	60.12
V _{Al4}	56.61	V _{Ba7}	16.49	V _{O1}	21.74
V _{Al5}	59.21	V _{Al1}	61.44	V _{O2}	21.61
V _{Al6}	55.50	V _{Al2}	61.31	V _{O3}	21.69
V _{Al7}	56.83	V _{Al3}	60.27	V _{O4}	22.84
V _{Al8}	59.22	V _{O1}	17.00	V _{O5}	21.66
V _{Al9}	57.14	V _{O2}	20.87	V _{O6}	22.16
V _{Al10}	54.69	V _{O3}	18.00	BaAl ₂ O ₄ (P63)	
V _{O1}	23.77	V _{O4}	19.08	Defect	Defect
V _{O2}	26.05	V _{O5}	18.58	V _{Ba1}	17.90
V _{O3}	23.98	V _{O6}	18.93	V _{Ba2}	17.96
V _{O4}	23.45	V _{O7}	19.27	V _{Al1}	59.26
V _{O5}	24.67	V _{O8}	19.36	V _{Al2}	59.69
V _{O6}	21.74	V _{O9}	18.75	V _{Al3}	59.25
V _{O7}	24.66	BaAl ₂ O ₄ (P6322)		V _{Al4}	59.06
V _{O8}	25.03	Defect	Energy(eV)	V _{O1}	24.22
V _{O9}	24.48	V _{Ba1}	17.53	V _{O2}	24.27
V _{O10}	25.31	V _{Ba2}	17.52	V _{O3}	24.10
V _{O11}	23.76	V _{Al1}	58.64	V _{O4}	24.33
V _{O12}	22.90	V _{Al2}	58.58	V _{O5}	23.31
V _{O13}	23.82	V _{O1}	23.20	V _{O6}	23.29
V _{O14}	19.32	V _{O2}	23.11		
V _{O15}	23.70	V _{O3}	23.32		
V _{O16}	25.81	V _{O4}	22.19		
		V _{O5}	22.14		
Ba ₃ Al ₂ O ₆					
Defect	Energy(eV)	Defect	Energy(eV)	Defect	Energy(eV)
V _{Ba1}	17.88	V _{Al5}	60.35	V _{O15}	21.47
V _{Ba2}	18.29	V _{Al6}	60.88	V _{O16}	23.77
V _{Ba3}	17.12	V _{Al7}	59.77	V _{O17}	21.92
V _{Ba4}	17.07	V _{Al8}	59.81	V _{O18}	21.61
V _{Ba5}	17.00	V _{Al9}	60.26	V _{O19}	21.56
V _{Ba6}	17.56	V _{Al10}	56.46	V _{O20}	21.92
V _{Ba7}	17.87	V _{Al11}	59.58	V _{O21}	21.96
V _{Ba8}	17.73	V _{Al12}	59.73	V _{O22}	21.88
V _{Ba9}	17.81	V _{O1}	21.62	V _{O23}	21.38
V _{Ba10}	17.85	V _{O2}	21.64	V _{O24}	22.21
V _{Ba11}	17.86	V _{O3}	20.88	V _{O25}	21.52
V _{Ba12}	17.88	V _{O4}	21.41	V _{O26}	21.74
V _{Ba13}	17.02	V _{O5}	21.95	V _{O27}	21.50
V _{Ba14}	16.82	V _{O6}	20.97	V _{O28}	21.47
V _{Ba15}	17.31	V _{O7}	21.99	V _{O29}	21.94
V _{Ba16}	18.30	V _{O8}	21.50	V _{O30}	20.84
V _{Ba17}	18.20	V _{O9}	22.84	V _{O31}	21.73
V _{Ba18}	18.19	V _{O10}	21.85	V _{O32}	21.50
V _{Al1}	60.24	V _{O11}	23.77	V _{O33}	21.85
V _{Al2}	61.09	V _{O12}	22.13	V _{O34}	21.85
V _{Al3}	60.21	V _{O13}	21.53	V _{O35}	21.37
V _{Al4}	59.99	V _{O14}	21.50	V _{O36}	22.16

Tabela A.2 – Posições intersticiais dos aluminatos de bários

Posições intersticiais (Coordenadas fracionárias)			
Compostos	x	y	z
BaAl ₂ O ₄ (P ₆)	2/3	1/3	0.7594
Ba ₁₈ Al ₁₂ O ₃₆	0.1319	0.4982	0.7320
Ba _{2.33} Al _{21.33} O _{34.33}	0.8326	0.1654	0.8490
Ba ₃ Al ₂ O ₆	0.1267	0.2345	0.5063
Ba ₄ Al ₂ O ₇	1/2	0.7484	0.0875

APÊNDICE B

Neste apêndice é apresentado todas as energias de formação e solução calculada para o mecanismo de incorporação dos dopantes terras raras trivalentes no BaAl₂O₄. A explicação da notação de simetria utilizada nas tabelas abaixo também é dada.

A fase ferroelétrica P₆ do BaAl₂O₄ dopado apresenta duas questões que devem ser consideradas: i) há 4 sítios de Al e dois do Ba onde o dopante pôde ser incorporado; ii) o mecanismo de dopagem envolvendo os defeitos de compensação de carga terá mais de uma forma não equivalente de organizar os defeitos básicos na rede dando origem a diferentes configurações do defeito completo. Estes dois aspectos foram levando em conta nos cálculos das energias de formação e de solução.

Tabela B.1 mostra a notação da simetria usada em todas as tabelas a seguir. Os quatro primeiros defeitos, de A1 a A4, são atribuídos a incorporação de apenas um dopante trivalente em um dos quatro sítios não equivalente do Al. Este é o único tipo de defeito que não precisa do acompanhamento de defeito para a compensação de cargas. Os defeitos de B1 a B4 são as formas possíveis de organizar dois dopantes trivalentes em dois sítios de Ba acompanhada por uma vacância de Ba como compensação de carga. Os defeitos de C1 a C8 são todas as possibilidades de um dopante em um dos sítios de Ba, e um Ba em qualquer um dos quatro sítios não simétrico do Al. Para os outros defeitos, basta seguir a mesma idéia geral.

A Tabela B.2 mostra as energias de formação para todos os dopantes terras raras trivalentes em todas as configurações possíveis, como descrito na tabela A.1, calculado a 0 e 293K. A Tabela B.3 apresenta as energias de solução, normalizada pelo número de íons dopantes no defeito, calculado pelo método 1, conforme descrito na parte principal na secção 4.1.4.1. Tabela B.4 apresenta as energias solução calculada utilizando o método 2, com uma concentração de dopante de 1mol %.

Tabela B.1 – Energia de formação para diferenças simetrias dos defeitos a 0 K e 293 K.

Configurações					
A1	A11	C5	$M_{Ba2}-Ba2_{A11}$	E6	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba1}-V_{Al2}$
A2	A12	C6	$M_{Ba2}-Ba2_{A12}$	E7	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba1}-V_{Al3}$
A3	A13	C7	$M_{Ba2}-Ba2_{A13}$	E8	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba1}-V_{Al4}$
A4	A14	C8	$M_{Ba2}-Ba2_{A14}$	E9	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba1}-V_{Al1}$
B1	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-V_{Ba2}$	D1	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-O_i$	E10	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba1}-V_{Al2}$
B2	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-V_{Ba1}$	D2	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-O_i$	E11	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba1}-V_{Al3}$
B3	$M_{Ba1}-M_{Ba2}-V_{Ba1}$	D3	$M_{Ba1}-M_{Ba2}-O_i$	E12	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba1}-V_{Al4}$
B4	$M_{Ba1}-M_{Ba2}-V_{Ba2}$	E1	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba2}-V_{Al1}$	E13	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba2}-V_{Al1}$
C1	$M_{Ba1}-Ba1_{A11}$	E2	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba2}-V_{Al2}$	E14	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba2}-V_{Al2}$
C2	$M_{Ba1}-Ba1_{A12}$	E3	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba2}-V_{Al3}$	E15	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba2}-V_{Al3}$
C3	$M_{Ba1}-Ba1_{A13}$	E4	$M_{Ba1}-M_{Ba1}-M_{Ba2}-V_{Al4}$	E16	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba2}-V_{Al4}$
C4	$M_{Ba1}-Ba1_{A14}$	E5	$M_{Ba2}-M_{Ba2}-M_{Ba1}-V_{Al1}$		

Tabela B.2 – Energia de formação (em eV) para todos os defeitos em diferentes simetrias, como na tabela A.1, calculadas a 0 K e 293 K.

	Ce		Pr		Nd		Sm	
	0 K	293 K						
M_{Al}								
A1	18.16	16.57	17.37	15.78	17.38	15.80	16.68	15.11
A2	18.13	16.67	17.34	15.78	17.36	15.80	16.65	15.10
A3	18.73	17.23	17.84	16.28	17.85	16.29	17.11	15.42
A4	18.36	16.71	17.51	15.87	17.52	15.88	16.79	15.17
$2M_{Sr}-V_{Sr}$								
B1	-26.53	-28.42	-26.56	-28.41	-26.51	-28.20	-27.14	-28.86
B2	-26.46	-27.92	-26.65	-27.97	-26.49	-27.81	-26.80	-28.97
B3	-26.52	-27.88	-26.35	-27.35	-26.24	-27.37	-26.73	-28.57
B4	-26.36	-28.10	-26.39	-28.11	-26.14	-27.77	-26.96	-28.44
$M_{Sr}-Sr_{Al}$								
C1	19.48	18.05	19.19	17.69	19.47	17.92	18.85	17.28
C2	18.99	17.42	19.57	17.30	18.95	17.38	18.52	16.94
C3	19.54	17.71	19.44	17.72	19.53	17.73	19.09	17.23
C4	19.69	17.64	19.27	17.56	19.36	18.08	20.37	17.21
C5	19.80	18.14	19.73	18.16	19.77	18.24	19.71	17.86
C6	19.62	18.05	19.57	18.06	19.65	18.14	19.28	17.76
C7	19.84	18.61	19.90	18.43	19.97	18.51	19.47	17.44
C8	19.27	17.72	19.11	17.54	19.19	17.62	18.74	17.16
$2M_{Sr}-O_i$								
D1	-60.07	-61.59	-59.90	-61.61	-59.78	-61.35	-60.43	-61.88
D2	-60.56	-61.82	-60.25	-61.15	-60.56	-61.21	-61.64	-62.74
D3	-59.36	-60.12	-59.38	-60.10	-59.22	-60.74	-59.94	-60.65
$3M_{Sr}-V_{Al}$								
E1	-9.94	-11.38	-10.18	-11.69	-10.06	-11.43	-11.22	-12.61
E2	-10.05	-10.39	-10.60	-12.05	-9.56	-10.80	-11.65	-13.28
E3	-8.96	nc	-9.30	-10.61	-8.69	-10.88	-9.90	-12.60
E4	-8.29	-13.35	-8.52	-12.69	-8.16	-12.96	-9.24	-13.95
E5	-9.46	-11.04	-9.82	-11.40	-9.73	-11.17	-10.79	-11.96
E6	-9.07	-11.25	-10.31	-10.51	-10.08	-10.35	-9.86	-13.09
E7	-9.05	-9.85	-10.06	-11.53	-9.84	-11.04	-11.20	-12.62
E8	-8.75	-10.33	-8.62	-10.70	-8.36	-10.46	-9.64	-11.29
E9	-9.94	-11.38	-10.18	-11.82	-10.06	-11.43	-11.22	-12.61
E10	-10.05	-10.39	-10.60	-12.05	-10.36	-10.80	-11.65	-13.28
E11	-8.96	nc	-9.30	-10.61	-8.69	-12.48	-9.90	-12.60
E12	-8.29	-13.35	-8.37	-12.69	-8.16	-12.42	-9.24	-13.95
E13	-10.53	-11.87	-10.91	-12.48	-10.70	-12.22	-12.21	-13.56
E14	-10.44	-11.90	-10.90	-11.72	-10.68	-11.68	-11.86	-12.98
E15	-8.66	nc	-8.94	nc	-8.55	nc	-9.83	nc
E16	-8.99	-10.74	-8.77	-10.51	-8.42	-10.39	-9.57	-11.87

Tabela B.2 – Continuação.

	Eu		Gd		Tb		Dy	
	0 K	293 K						
M_{Al}								
A1	16.21	14.64	15.76	14.19	15.46	13.90	14.89	13.34
A2	16.18	14.69	15.72	14.18	15.43	13.89	14.86	13.33
A3	16.61	15.07	16.13	14.50	15.81	14.28	15.23	13.71
A4	16.31	14.69	15.84	14.23	15.53	13.93	14.96	13.36
2M_{Sr}-V_{Sr}								
B1	-27.70	-29.52	-28.12	-29.81	-28.24	-29.84	-29.17	-30.65
B2	-27.79	-29.47	-27.73	-29.93	-28.20	-29.82	-29.06	-30.75
B3	-27.41	-28.29	-27.36	-29.13	-28.16	-29.54	-28.35	-30.17
B4	-27.57	-29.16	-28.04	-29.76	-27.83	-29.55	-28.39	-30.05
M_{Sr}-Sr_{Al}								
C1	18.57	17.30	18.24	16.74	18.20	16.74	17.85	16.28
C2	19.04	16.64	17.94	16.36	18.82	16.33	18.40	15.84
C3	19.19	16.93	18.94	16.73	18.51	16.66	18.02	16.17
C4	18.64	16.92	19.06	16.66	18.38	16.66	17.89	16.18
C5	19.11	17.60	18.93	17.39	19.18	17.41	18.50	16.97
C6	19.02	17.51	18.80	17.29	18.80	17.27	18.35	16.89
C7	19.30	17.68	19.05	17.59	19.03	17.61	18.86	17.15
C8	18.43	16.86	18.15	16.58	18.13	16.55	17.64	16.07
2M_{Sr}-O_i								
D1	-61.07	-62.65	-61.50	-63.02	-61.45	-63.00	-62.15	-63.72
D2	-61.36	-63.27	-62.68	-62.89	-62.67	-63.73	-63.58	-64.62
D3	-60.43	-61.93	-61.14	-62.57	-60.80	-61.68	-62.01	-63.15
3M_{Sr}-V_{Al}								
E1	-12.06	-14.27	-12.90	-14.41	-12.98	-14.48	-14.32	-16.60
E2	-11.63	-14.25	-13.51	-14.83	-13.48	-14.82	-15.19	-16.79
E3	-10.76	-11.62	-11.45	nc	-11.77	-12.07	-13.22	-13.19
E4	-10.27	-13.62	-10.90	-15.32	-10.93	-14.82	-12.34	-14.24
E5	-11.53	-13.27	-11.72	-14.07	-12.17	-15.05	-13.74	-16.48
E6	-10.66	-14.05	-11.52	-14.84	-11.49	-15.12	-12.66	-16.58
E7	-11.82	-13.52	-12.88	-14.37	-13.05	-14.04	-14.16	-15.87
E8	-10.06	-11.97	-10.71	-13.44	-10.61	-13.55	-12.10	-14.95
E9	-12.06	-13.52	-12.90	-14.41	-12.98	-15.20	-14.32	-16.60
E10	-11.63	-14.25	-13.51	-14.83	-13.48	-14.82	-15.19	-16.79
E11	-10.76	-11.62	-11.45	nc	-11.77	-12.07	-13.22	-13.19
E12	-10.27	-13.62	-10.90	-15.32	-10.97	-14.82	-12.34	-14.24
E13	-12.73	-14.05	-13.51	-14.92	-13.77	-15.32	-15.08	-16.72
E14	-12.86	-13.87	-13.10	-15.25	-12.93	-14.78	-14.59	-15.95
E15	-10.98	-14.96	-11.76	-22.35	-11.11	-15.59	-12.42	nc
E16	-10.35	-12.84	-11.45	-13.44	-10.80	-13.45	-12.66	-14.83

Tabela B.2 – Continuação.

	Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
	0 K	293 K								
M_{Al}										
A1	14.55	13.00	14.07	12.52	13.49	11.95	13.36	11.82	13.09	11.55
A2	14.51	12.98	14.03	12.50	13.46	11.93	13.33	11.80	13.05	11.53
A3	14.87	13.35	14.37	12.85	13.77	12.23	13.63	12.13	13.34	11.84
A4	14.60	13.01	14.11	12.53	13.52	11.94	13.39	11.81	13.11	11.54
2M_{Sr}-V_{Sr}										
B1	-28.92	-31.24	-29.44	-31.58	-30.65	-31.91	-30.19	-32.32	-30.35	-32.85
B2	-29.43	-31.02	-29.91	-31.55	-30.39	-32.04	-30.54	-32.19	-30.93	-32.58
B3	-28.79	-30.91	-29.08	-31.08	-29.22	-32.03	-29.35	-31.76	-29.62	-31.15
B4	-29.21	-31.12	-29.17	-31.54	-29.98	-30.94	-29.78	-31.75	-30.68	-32.04
M_{Sr}-Sr_{Al}										
C1	17.94	16.08	17.37	15.56	16.98	15.22	16.88	15.31	16.70	14.93
C2	18.23	15.96	17.98	15.67	17.69	15.37	17.61	14.89	17.46	15.09
C3	17.74	15.97	17.55	15.69	17.06	15.44	18.19	15.48	18.54	15.25
C4	17.69	15.99	17.40	15.68	17.38	15.37	16.98	15.28	17.15	15.10
C5	18.28	16.69	18.46	16.58	17.72	16.15	18.00	16.25	17.48	15.72
C6	18.18	16.68	17.99	16.50	17.69	16.18	17.57	16.17	17.46	15.87
C7	18.71	16.86	18.48	16.74	18.23	15.62	18.16	16.38	18.02	15.37
C8	17.44	15.86	17.14	15.67	16.82	15.25	16.73	15.15	16.55	14.98
2M_{Sr}-O_i										
D1	-62.55	-64.73	-63.08	-64.12	-63.96	-64.63	-63.72	-65.64	-63.92	-65.10
D2	-62.96	-65.28	-63.48	-64.58	-64.02	-66.03	-64.45	-65.31	-64.54	-65.07
D3	-61.66	-62.54	-62.12	-62.69	-63.05	-64.03	-62.87	-64.19	-63.82	-63.48
3M_{Sr}-V_{Al}										
E1	-14.82	-16.17	-15.73	-17.33	-16.68	-16.68	-16.95	-17.81	-18.15	-19.84
E2	-15.44	-16.52	-15.83	-18.43	-17.95	-17.95	-18.25	-19.82	-18.83	-20.39
E3	-13.70	-12.24	-14.50	-12.88	-15.36	-15.36	-15.77	-15.56	-16.09	-14.12
E4	-12.87	-14.61	-13.30	-15.20	-14.31	-14.31	-14.61	-16.05	-14.81	-19.49
E5	-12.75	-17.14	-15.20	-18.07	-15.86	-15.86	-16.44	-19.39	-18.30	-19.95
E6	-14.86	-17.29	-15.76	-18.11	-17.46	-17.46	-17.74	-19.46	-18.15	-20.02
E7	-15.09	-16.04	-15.56	-17.29	-16.94	-16.94	-16.61	-17.84	-17.12	-18.45
E8	-12.65	-15.57	-13.51	-16.46	-14.92	-14.91	-15.17	-17.74	-16.95	-18.28
E9	-14.82	-16.18	-15.73	-17.33	-16.68	-16.68	-16.95	-17.81	-18.66	-19.84
E10	-15.44	-16.52	-15.83	-18.43	-17.95	-17.95	-18.25	-19.82	-18.83	-20.39
E11	-13.70	-12.24	-14.50	-12.88	-15.36	-14.71	-15.77	-15.56	-16.09	-14.11
E12	-12.87	-14.61	-13.30	-15.20	-14.31	-14.31	-14.61	-16.05	-14.81	-19.49
E13	-15.63	-17.29	-16.53	-18.14	-17.40	-17.59	-18.40	-19.65	-18.81	-19.94
E14	-14.92	-16.67	-16.05	-17.61	-17.02	-17.07	-17.05	-18.57	-17.58	-19.51
E15	-13.28	-18.00	-14.34	nc	-15.82	-15.82	-15.26	-20.01	-15.77	-19.96
E16	-13.02	-15.63	-12.84	-16.48	-15.61	-14.51	-14.52	-17.84	-15.64	-18.54

Tabela B.3 – energia de solução por dopante obtidos usando o método 1, como descrito na tabela 2 e no texto. Os números marcados em vermelhos é a energia de solução de menor energia para cada esquema e cada temperatura.

M_{Al}	Ce		Pr		Nd		Sm	
	0 K	293 K						
A1	3.70	2.29	3.28	1.79	3.21	1.78	3.46	2.01
A2	3.67	2.39	3.25	1.79	3.19	1.78	3.43	2.00
A3	4.27	2.95	3.75	2.29	3.68	2.27	3.89	2.32
A4	3.90	2.43	3.42	1.88	3.35	1.86	3.57	2.07
2M_{Sr}-V_{Sr}								
B1	2.49	1.53	2.84	1.82	2.79	1.90	3.43	2.48
B2	2.52	1.78	2.80	2.04	2.80	2.09	3.60	2.43
B3	2.49	1.80	2.94	2.35	2.93	2.31	3.63	2.63
B4	2.57	1.69	2.93	1.97	2.97	2.11	3.52	2.69
M_{Sr}-Sr_{Al}								
C1	5.02	3.77	5.10	3.70	5.30	3.90	5.63	4.18
C2	4.53	3.14	5.48	3.31	4.78	3.36	5.30	3.83
C3	5.08	3.43	5.35	3.73	5.36	3.71	5.87	4.13
C4	5.23	3.36	5.18	3.57	5.19	4.06	7.15	4.11
C5	5.34	3.86	5.64	4.17	5.60	4.22	6.49	4.76
C6	5.16	3.77	5.48	4.07	5.48	4.12	6.06	4.66
C7	5.38	4.33	5.81	4.44	5.80	4.49	6.25	4.33
C8	4.81	3.44	5.02	3.55	5.02	3.60	5.52	4.05
2M_{Sr}-O_i								
D1	2.02	1.24	2.47	1.52	2.45	1.62	3.08	2.27
D2	1.77	1.13	2.29	1.75	2.06	1.69	2.47	1.84
D3	2.37	1.98	2.73	2.27	2.73	1.93	3.33	2.89
3M_{Sr}-V_{Al}								
E1	2.37	1.94	2.66	2.12	2.67	2.18	3.18	2.70
E2	2.33	2.27	2.52	2.00	2.83	2.39	3.04	2.48
E3	2.69	nc	2.95	2.48	3.12	2.36	3.62	2.71
E4	2.92	1.28	3.21	1.79	3.30	1.67	3.84	2.26
E5	2.53	2.05	2.78	2.22	2.78	2.27	3.33	2.92
E6	2.65	1.98	2.61	2.52	2.66	2.54	3.64	2.54
E7	2.66	2.45	2.70	2.18	2.74	2.31	3.19	2.70
E8	2.76	2.29	3.18	2.45	3.23	2.50	3.71	3.14
E9	2.37	1.94	2.66	2.08	2.67	2.18	3.18	2.70
E10	2.33	2.27	2.52	2.00	2.57	2.39	3.04	2.48
E11	2.69	nc	2.95	2.48	3.12	1.83	3.62	2.71
E12	2.92	1.28	3.26	1.79	3.30	1.85	3.84	2.26
E13	2.17	1.77	2.41	1.86	2.45	1.92	2.85	2.39
E14	2.20	1.76	2.42	2.11	2.46	2.10	2.97	2.58
E15	2.79	nc	3.07	nc	3.17	nc	3.65	nc
E16	2.68	2.15	3.13	2.52	3.21	2.53	3.73	2.95

Tabela B.3 – Continuação.

M_{Al}	Eu		Gd		Tb		Dy	
	0 K	293 K						
A1	3.39	1.97	3.30	1.84	3.10	1.66	3.11	1.68
A2	3.36	2.02	3.26	1.83	3.07	1.65	3.08	1.66
A3	3.79	2.40	3.67	2.15	3.45	2.04	3.45	2.04
A4	3.49	2.02	3.38	1.88	3.17	1.69	3.18	1.69
2M_{Sr}-V_{Sr}								
B1	3.54	2.59	3.70	2.76	3.74	2.86	3.85	3.03
B2	3.50	2.61	3.89	2.71	3.76	2.86	3.90	2.97
B3	3.69	3.20	4.08	3.11	3.78	3.01	4.26	3.27
B4	3.61	2.77	3.74	2.79	3.94	3.00	4.24	3.33
M_{Sr}-Sr_{Al}								
C1	5.75	4.63	5.78	4.39	5.84	4.50	6.07	4.61
C2	6.22	3.97	5.48	4.01	6.46	4.09	6.62	4.18
C3	6.37	4.26	6.48	4.38	6.15	4.42	6.24	4.51
C4	5.82	4.25	6.60	4.31	6.02	4.42	6.11	4.51
C5	6.29	4.93	6.47	5.04	6.82	5.17	6.72	5.30
C6	6.20	4.84	6.34	4.94	6.44	5.03	6.57	5.22
C7	6.48	5.01	6.59	5.24	6.67	5.37	7.08	5.48
C8	5.61	4.19	5.69	4.23	5.77	4.31	5.86	4.40
2M_{Sr}-O_i								
D1	3.16	2.32	3.31	2.46	3.43	2.58	3.66	2.79
D2	3.01	2.01	2.72	2.52	2.82	2.21	2.94	2.34
D3	3.48	2.68	3.49	2.68	3.76	3.24	3.73	3.08
3M_{Sr}-V_{Al}								
E1	3.30	2.58	3.38	2.86	3.46	2.84	3.59	2.81
E2	3.44	2.59	3.18	2.72	3.29	2.72	3.30	2.75
E3	3.73	3.47	3.87	nc	3.86	3.64	3.96	3.95
E4	3.90	2.80	4.05	2.56	4.14	2.72	4.25	3.60
E5	3.48	2.92	3.78	2.97	3.73	2.65	3.78	2.85
E6	3.77	2.66	3.84	2.72	3.95	2.63	4.14	2.82
E7	3.38	2.83	3.39	2.88	3.43	2.99	3.64	3.06
E8	3.97	3.35	4.11	3.19	4.25	3.15	4.33	3.36
E9	3.30	2.83	3.38	2.86	3.46	2.60	3.59	2.81
E10	3.44	2.59	3.18	2.72	3.29	2.72	3.30	2.75
E11	3.73	3.47	3.87	nc	3.86	3.64	3.96	3.95
E12	3.90	2.80	4.05	2.56	4.13	2.72	4.25	3.60
E13	3.08	2.66	3.18	2.69	3.19	2.56	3.34	2.77
E14	3.03	2.72	3.32	2.58	3.47	2.74	3.50	3.03
E15	3.66	2.35	3.76	nc	4.08	2.47	4.22	nc
E16	3.87	3.06	3.87	3.19	4.18	3.18	4.14	3.40

Tabela B.3 – Continuação.

M_{Al}	Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
	0 K	293 K	0K	293K	0K	293K	0K	293 K	0 K	293 K
A1	3.04	1.61	2.97	1.53	2.82	1.40	2.82	1.40	2.78	1.35
A2	3.00	1.59	2.93	1.51	2.79	1.38	2.79	1.37	2.74	1.33
A3	3.36	1.96	3.27	1.86	3.10	1.68	3.09	1.70	3.03	1.65
A4	3.09	1.62	3.01	1.54	2.85	1.39	2.85	1.38	2.80	1.35
$2M_{Sr-V_{Sr}}$										
B1	4.25	3.01	4.39	3.24	4.22	3.51	4.58	3.43	4.72	3.40
B2	3.99	3.12	4.16	3.25	4.35	3.44	4.41	3.49	4.44	3.53
B3	4.31	3.17	4.57	3.49	4.94	3.45	5.00	3.71	5.09	4.25
B4	4.10	3.07	4.53	3.26	4.55	3.99	4.79	3.71	4.56	3.80
$M_{Sr-Sr_{Al}}$										
C1	6.43	4.69	6.27	4.57	6.31	4.67	6.34	4.88	6.39	4.73
C2	6.72	4.57	6.88	4.68	7.02	4.82	7.07	4.46	7.15	4.90
C3	6.23	4.58	6.45	4.70	6.39	4.89	7.65	5.05	8.23	5.05
C4	6.18	4.60	6.30	4.69	6.71	4.82	6.44	4.85	6.84	4.90
C5	6.77	5.30	7.36	5.59	7.05	5.60	7.46	5.82	7.17	5.52
C6	6.67	5.29	6.89	5.51	7.02	5.63	7.03	5.74	7.15	5.67
C7	7.20	5.47	7.38	5.75	7.56	5.07	7.62	5.95	7.71	5.17
C8	5.93	4.47	6.04	4.68	6.15	4.70	6.19	4.72	6.24	4.79
$2M_{Sr-O_i}$										
D1	3.73	2.56	3.87	3.27	3.86	3.45	4.11	3.07	4.24	3.57
D2	3.53	2.29	3.67	3.04	3.83	2.75	3.75	3.24	3.93	3.59
D3	4.18	3.66	4.35	3.98	4.32	3.75	4.54	3.80	4.29	4.38
$3M_{Sr-V_{Al}}$										
E1	3.69	3.23	3.80	3.24	3.91	3.90	3.95	3.65	3.78	3.20
E2	3.49	3.11	3.76	2.88	3.49	3.48	3.52	2.98	3.55	3.02
E3	4.07	4.54	4.21	4.73	4.35	4.34	4.35	4.40	4.47	5.11
E4	4.34	3.75	4.61	3.95	4.70	4.69	4.73	4.24	4.89	3.32
E5	4.38	2.91	3.97	3.00	4.19	4.17	4.12	3.12	3.73	3.16
E6	3.68	2.86	3.79	2.98	3.65	3.64	3.69	3.10	3.78	3.14
E7	3.60	3.27	3.85	3.26	3.83	3.81	4.07	3.64	4.12	3.66
E8	4.42	3.43	4.54	3.53	4.50	4.49	4.55	3.67	4.18	3.72
E9	3.69	3.23	3.80	3.24	3.91	3.90	3.95	3.65	3.61	3.20
E10	3.49	3.11	3.76	2.88	3.49	3.48	3.52	2.98	3.55	3.02
E11	4.07	4.54	4.21	4.73	4.35	4.56	4.35	4.40	4.47	5.11
E12	4.34	3.75	4.61	3.95	4.70	4.69	4.73	4.24	4.89	3.32
E13	3.42	2.86	3.53	2.97	3.67	3.60	3.47	3.04	3.56	3.17
E14	3.66	3.06	3.69	3.15	3.80	3.77	3.92	3.39	3.97	3.31
E15	4.21	2.62	4.26	nc	4.20	4.19	4.52	2.91	4.57	3.16
E16	4.29	3.41	4.76	3.53	4.27	4.62	4.76	3.64	4.62	3.64

Tabela B.4 – Energia de solução para os defeitos considerando uma concentração de 1mol% de dopante usando as reações mostradas na Tabela 4.10. Os números marcados em vermelhos é a energia de solução de menor energia para cada esquema e cada temperatura.

	Ce		Pr		Nd		Sm	
	0 K	293 K						
M_{Al}								
A1	-0.7773	-0.8349	-0.7815	-0.8399	-0.7822	-0.8400	-0.7797	-0.8378
A2	-0.7776	-0.8339	-0.7818	-0.8399	-0.7824	-0.8400	-0.7800	-0.8379
A3	-0.7716	-0.8283	-0.7768	-0.8349	-0.7775	-0.8351	-0.7754	-0.8347
A4	-0.7753	-0.8335	-0.7801	-0.8390	-0.7808	-0.8392	-0.7786	-0.8372
2M_{Sr}-V_{Sr}								
B1	-0.7892	-0.8427	-0.7856	-0.8398	-0.7861	-0.8390	-0.7798	-0.8332
B2	-0.7888	-0.8402	-0.7861	-0.8375	-0.7860	-0.8371	-0.7781	-0.8338
B3	-0.7891	-0.8400	-0.7846	-0.8345	-0.7848	-0.8349	-0.7777	-0.8318
B4	-0.7883	-0.8411	-0.7848	-0.8382	-0.7843	-0.8368	-0.7789	-0.8311
M_{Sr}-Sr_{Al}								
C1	-0.7637	-0.8201	-0.7629	-0.8208	-0.7609	-0.8188	-0.7576	-0.8161
C2	-0.7686	-0.8264	-0.7591	-0.8247	-0.7661	-0.8242	-0.7609	-0.8195
C3	-0.7631	-0.8235	-0.7604	-0.8205	-0.7603	-0.8207	-0.7552	-0.8166
C4	-0.7616	-0.8242	-0.7621	-0.8221	-0.7620	-0.8172	-0.7424	-0.8168
C5	-0.7605	-0.8192	-0.7575	-0.8161	-0.7579	-0.8156	-0.7490	-0.8103
C6	-0.7623	-0.8201	-0.7591	-0.8171	-0.7591	-0.8166	-0.7533	-0.8113
C7	-0.7601	-0.8145	-0.7558	-0.8134	-0.7559	-0.8129	-0.7514	-0.8145
C8	-0.7658	-0.8234	-0.7637	-0.8223	-0.7637	-0.8218	-0.7587	-0.8173
2M_{Sr}-O_i								
D1	-0.7939	-0.8456	-0.7893	-0.8427	-0.7895	-0.8417	-0.7832	-0.8353
D2	-0.7963	-0.8467	-0.7911	-0.8404	-0.7934	-0.8410	-0.7893	-0.8396
D3	-0.7903	-0.8382	-0.7867	-0.8352	-0.7867	-0.8387	-0.7808	-0.8291
3M_{Sr}-V_{Al}								
E1	-0.7906	-0.8385	-0.7877	-0.8366	-0.7881	-0.8361	-0.7824	-0.8309
E2	-0.7910	-0.8352	-0.7891	-0.8378	-0.7864	-0.8340	-0.7839	-0.8331
E3	-0.7874	nc	-0.7848	-0.8330	-0.7835	-0.8342	-0.7780	-0.8309
E4	-0.7851	-0.8451	-0.7822	-0.8400	-0.7817	-0.8412	-0.7758	-0.8354
E5	-0.7890	-0.8374	-0.7865	-0.8357	-0.7870	-0.8352	-0.7810	-0.8287
E6	-0.7877	-0.8381	-0.7882	-0.8327	-0.7881	-0.8325	-0.7779	-0.8325
E7	-0.7877	-0.8334	-0.7873	-0.8361	-0.7873	-0.8348	-0.7824	-0.8309
E8	-0.7867	-0.8350	-0.7825	-0.8333	-0.7824	-0.8328	-0.7772	-0.8265
E9	-0.7906	-0.8385	-0.7877	-0.8371	-0.7881	-0.8361	-0.7824	-0.8309
E10	-0.7910	-0.8352	-0.7891	-0.8378	-0.7891	-0.8340	-0.7839	-0.8331
E11	-0.7874	nc	-0.7848	-0.8330	-0.7835	-0.8396	-0.7780	-0.8309
E12	-0.7851	-0.8451	-0.7817	-0.8400	-0.7817	-0.8394	-0.7758	-0.8354
E13	-0.7926	-0.8401	-0.7902	-0.8393	-0.7902	-0.8387	-0.7857	-0.8341
E14	-0.7923	-0.8402	-0.7901	-0.8367	-0.7901	-0.8369	-0.7846	-0.8321
E15	-0.7864	nc	-0.7836	nc	-0.7830	nc	-0.7778	nc
E16	-0.7875	-0.8364	-0.7830	-0.8327	-0.7826	-0.8326	-0.7769	-0.8284

Tabela B.4 – Continuação.

	Eu		Gd		Tb		Dy	
	0 K	293 K						
M_{Al}								
A1	-0.7804	-0.8381	-0.7813	-0.8394	-0.7833	-0.8412	-0.7832	-0.8411
A2	-0.7807	-0.8376	-0.7817	-0.8395	-0.7836	-0.8413	-0.7835	-0.8412
A3	-0.7764	-0.8338	-0.7776	-0.8363	-0.7798	-0.8374	-0.7798	-0.8374
A4	-0.7794	-0.8376	-0.7805	-0.8390	-0.7826	-0.8409	-0.7825	-0.8409
2M_{Sr-V_{Sr}}								
B1	-0.7786	-0.8321	-0.7771	-0.8304	-0.7767	-0.8294	-0.7755	-0.8278
B2	-0.7791	-0.8319	-0.7751	-0.8310	-0.7765	-0.8293	-0.7750	-0.8282
B3	-0.7772	-0.8260	-0.7733	-0.8270	-0.7763	-0.8279	-0.7714	-0.8253
B4	-0.7780	-0.8303	-0.7767	-0.8301	-0.7746	-0.8280	-0.7716	-0.8247
M_{Sr-Sr_{Al}}								
C1	-0.7564	-0.8115	-0.7561	-0.8139	-0.7555	-0.8128	-0.7532	-0.8117
C2	-0.7517	-0.8181	-0.7591	-0.8177	-0.7493	-0.8169	-0.7477	-0.8161
C3	-0.7502	-0.8152	-0.7491	-0.8140	-0.7524	-0.8136	-0.7515	-0.8128
C4	-0.7557	-0.8153	-0.7479	-0.8147	-0.7537	-0.8136	-0.7528	-0.8127
C5	-0.7510	-0.8085	-0.7492	-0.8074	-0.7457	-0.8061	-0.7467	-0.8048
C6	-0.7519	-0.8094	-0.7505	-0.8084	-0.7495	-0.8075	-0.7482	-0.8056
C7	-0.7491	-0.8077	-0.7480	-0.8054	-0.7472	-0.8041	-0.7431	-0.8030
C8	-0.7578	-0.8159	-0.7570	-0.8155	-0.7562	-0.8147	-0.7553	-0.8138
2M_{Sr-O_i}								
D1	-0.7825	-0.8348	-0.7810	-0.8334	-0.7797	-0.8322	-0.7774	-0.8301
D2	-0.7839	-0.8379	-0.7869	-0.8328	-0.7858	-0.8358	-0.7846	-0.8346
D3	-0.7793	-0.8312	-0.7792	-0.8312	-0.7765	-0.8256	-0.7767	-0.8272
3M_{Sr-V_{Al}}								
E1	-0.7813	-0.8320	-0.7804	-0.8293	-0.7797	-0.8284	-0.7784	-0.8298
E2	-0.7799	-0.8320	-0.7825	-0.8307	-0.7814	-0.8296	-0.7813	-0.8304
E3	-0.7770	-0.8232	-0.7756	nc	-0.7757	-0.8204	-0.7747	-0.8184
E4	-0.7753	-0.8299	-0.7738	-0.8323	-0.7729	-0.8296	-0.7718	-0.8219
E5	-0.7795	-0.8287	-0.7765	-0.8282	-0.7770	-0.8303	-0.7764	-0.8294
E6	-0.7766	-0.8313	-0.7758	-0.8307	-0.7747	-0.8305	-0.7728	-0.8297
E7	-0.7805	-0.8295	-0.7804	-0.8292	-0.7799	-0.8270	-0.7778	-0.8273
E8	-0.7746	-0.8244	-0.7731	-0.8261	-0.7718	-0.8253	-0.7710	-0.8243
E9	-0.7813	-0.8295	-0.7804	-0.8293	-0.7797	-0.8308	-0.7784	-0.8298
E10	-0.7799	-0.8320	-0.7825	-0.8307	-0.7814	-0.8296	-0.7813	-0.8304
E11	-0.7770	-0.8232	-0.7756	nc	-0.7757	-0.8204	-0.7747	-0.8184
E12	-0.7753	-0.8299	-0.7738	-0.8323	-0.7730	-0.8296	-0.7718	-0.8219
E13	-0.7835	-0.8313	-0.7825	-0.8310	-0.7823	-0.8312	-0.7809	-0.8302
E14	-0.7840	-0.8307	-0.7811	-0.8321	-0.7795	-0.8294	-0.7793	-0.8276
E15	-0.7777	-0.8343	-0.7766	-0.8557	-0.7735	-0.8321	-0.7720	nc
E16	-0.7756	-0.8273	-0.7756	-0.8261	-0.7724	-0.8250	-0.7728	-0.8239

Tabela B.4– Continuação.

	Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
	0 K	293 K								
M_{Al}										
A1	-0.7839	-0.8417	-0.7846	-0.8425	-0.7861	-0.8438	-0.7861	-0.8439	-0.7865	-0.8443
A2	-0.7843	-0.8419	-0.7850	-0.8427	-0.7864	-0.8440	-0.7864	-0.8441	-0.7869	-0.8445
A3	-0.7807	-0.8382	-0.7816	-0.8392	-0.7833	-0.8410	-0.7834	-0.8408	-0.7840	-0.8414
A4	-0.7834	-0.8416	-0.7842	-0.8424	-0.7858	-0.8439	-0.7858	-0.8440	-0.7863	-0.8444
2M_{Sr}-										
V_{Sr}										
B1	-0.7716	-0.8279	-0.7701	-0.8256	-0.7718	-0.8229	-0.7682	-0.8237	-0.7668	-0.8241
B2	-0.7741	-0.8268	-0.7725	-0.8254	-0.7705	-0.8235	-0.7700	-0.8231	-0.7697	-0.8227
B3	-0.7709	-0.8263	-0.7683	-0.8231	-0.7647	-0.8235	-0.7640	-0.8209	-0.7631	-0.8156
B4	-0.7730	-0.8273	-0.7688	-0.8254	-0.7685	-0.8180	-0.7662	-0.8209	-0.7684	-0.8200
M_{Sr}-										
Sr_{Al}										
C1	-0.7496	-0.8109	-0.7512	-0.8121	-0.7508	-0.8111	-0.7505	-0.8090	-0.7500	-0.8105
C2	-0.7467	-0.8121	-0.7451	-0.8110	-0.7437	-0.8096	-0.7432	-0.8132	-0.7424	-0.8089
C3	-0.7516	-0.8120	-0.7494	-0.8108	-0.7500	-0.8089	-0.7373	-0.8073	-0.7316	-0.8073
C4	-0.7521	-0.8118	-0.7509	-0.8109	-0.7468	-0.8096	-0.7494	-0.8093	-0.7455	-0.8088
C5	-0.7462	-0.8048	-0.7403	-0.8019	-0.7434	-0.8018	-0.7392	-0.7996	-0.7422	-0.8026
C6	-0.7472	-0.8049	-0.7450	-0.8027	-0.7437	-0.8015	-0.7435	-0.8004	-0.7424	-0.8011
C7	-0.7419	-0.8031	-0.7401	-0.8003	-0.7383	-0.8071	-0.7377	-0.7983	-0.7368	-0.8061
C8	-0.7546	-0.8131	-0.7535	-0.8110	-0.7524	-0.8108	-0.7519	-0.8106	-0.7515	-0.8100
2M_{Sr}-										
O_i										
D1	-0.7767	-0.8323	-0.7753	-0.8253	-0.7754	-0.8235	-0.7729	-0.8273	-0.7716	-0.8223
D2	-0.7788	-0.8351	-0.7773	-0.8276	-0.7757	-0.8305	-0.7765	-0.8256	-0.7747	-0.8221
D3	-0.7723	-0.8214	-0.7705	-0.8181	-0.7708	-0.8205	-0.7686	-0.8201	-0.7711	-0.8142
3M_{Sr}-										
V_{Al}										
E1	-0.7773	-0.8255	-0.7763	-0.8254	-0.7751	-0.8188	-0.7747	-0.8214	-0.7765	-0.8259
E2	-0.7794	-0.8267	-0.7767	-0.8291	-0.7794	-0.8231	-0.7791	-0.8281	-0.7788	-0.8277
E3	-0.7736	-0.8125	-0.7722	-0.8106	-0.7707	-0.8144	-0.7708	-0.8139	-0.7696	-0.8068
E4	-0.7708	-0.8204	-0.7682	-0.8183	-0.7672	-0.8110	-0.7669	-0.8155	-0.7654	-0.8247
E5	-0.7704	-0.8288	-0.7746	-0.8279	-0.7724	-0.8161	-0.7730	-0.8267	-0.7770	-0.8262
E6	-0.7775	-0.8293	-0.7764	-0.8280	-0.7777	-0.8214	-0.7774	-0.8269	-0.7765	-0.8265
E7	-0.7782	-0.8251	-0.7758	-0.8253	-0.7760	-0.8197	-0.7736	-0.8215	-0.7731	-0.8212
E8	-0.7701	-0.8235	-0.7689	-0.8225	-0.7693	-0.8130	-0.7688	-0.8212	-0.7725	-0.8207
E9	-0.7773	-0.8256	-0.7763	-0.8254	-0.7751	-0.8188	-0.7747	-0.8214	-0.7782	-0.8259
E10	-0.7794	-0.8267	-0.7767	-0.8291	-0.7794	-0.8231	-0.7791	-0.8281	-0.7788	-0.8277
E11	-0.7736	-0.8125	-0.7722	-0.8106	-0.7707	-0.8123	-0.7708	-0.8139	-0.7696	-0.8068
E12	-0.7708	-0.8204	-0.7682	-0.8183	-0.7672	-0.8110	-0.7669	-0.8155	-0.7654	-0.8247
E13	-0.7800	-0.8293	-0.7790	-0.8281	-0.7775	-0.8219	-0.7796	-0.8275	-0.7787	-0.8262
E14	-0.7777	-0.8272	-0.7774	-0.8263	-0.7763	-0.8201	-0.7751	-0.8239	-0.7746	-0.8248
E15	-0.7722	-0.8316	-0.7717	nc	-0.7723	-0.8160	-0.7691	-0.8287	-0.7686	-0.8263
E16	-0.7713	-0.8237	-0.7667	-0.8226	-0.7716	-0.8116	-0.7666	-0.8215	-0.7681	-0.8215

APÊNDICE C

Neste apêndice são apresentadas todas as energias (i. e, energia da rede, energia de formação, energia de dissociação e energia de dissociação), afinidade eletrônica e os potencial dos óxidos terras raras divalente necessários para o cálculo do mecanismo de redução dos íons terras raras $RE^{3+} \rightarrow RE^{2+}$ no $BaAl_2O_4$.

Na *Tabela C.1*, temos os parâmetros potenciais dos óxidos terras raras REO obtidos através do ajuste empíricos. Os parâmetros potenciais dos óxidos terra raras trivalente foram os precursores para tal potencial obtido. Na *Tabela C.2* é apresentado as energias da rede dos óxidos precursores do $BaAl_2O_4$, que são o BaO e Al_2O_3 , e as energias da rede os óxidos terras raras trivalentes. Essas energia foram usada tanto para os cálculos do mecanismo de redução dos íon terras raras, como também, nos cálculos dos mecanismo de incorporação dos íons terras raras trivalentes.

Na *Tabela C.3*, é mostrado as energias de dissociação, energia de dissociação e afinidade eletrônica e na *Tabela C.4* e *C.5* é mostrado as energia de solução obtidas pelo método 1 e método 2, respectivamente.

Tabela C.1 – Parâmetros potenciais usados para o $BaAl_2O_4$ e o REO.

Compostos	A(eV)	$\rho(\text{Å})$	C(eVÅ ⁶)
Ba-O	1316.70	0.3658	0.00
Al-O	1398.40	0.3006	0.00
O-O	22764.0	0.1490	27.88
Ce-O	2157.18	0.3289	27.55
Pr-O	1595.55	0.3399	20.34
Sm-O	1492.85	0.3414	21.49
Eu-O	1772.32	0.3403	20.59
Gd-O	1536.65	0.3399	20.34
Yb-O	1211.35	0.3386	16.57

Tabela C.2 – Energia da rede calculadas em 0 K e 293 K para o aluminato de bário e os óxidos terras raras.

Compostos	Energia da rede (eV)	
	0 K	293 K
BaAl ₂ O ₄ (P6 ₃)	-193.58	-193.22
BaO	-32.60	-32.60
Al ₂ O ₃	-158.23	-157.83
Ce ₂ O ₃	-129.30	-129.27
Pr ₂ O ₃	-130.04	-129.85
Sm ₂ O ₃	-131.79	-131.62
Eu ₂ O ₃	-132.58	-132.49
Gd ₂ O ₃	-133.31	-133.14
Tb ₂ O ₃	-133.51	-133.35
Dy ₂ O ₃	-134.67	-134.50
Ho ₂ O ₃	-135.21	-135.05
Er ₂ O ₃	-136.02	-135.85
Tm ₂ O ₃	-136.89	-136.73
Yb ₂ O ₃	-137.15	-136.98
Lu ₂ O ₃	-137.60	-137.44

Tabela C.3 – Energia de Dissociação, afinidade eletrônica e energia de dissociação.

Configurações	Energia em eV	
O ₂ (g)→2O(g)	D(O ₂)	5.17
F ₂ (g)→2F(g)	D(F ₂)	1.65
H ₂ (g)→2H(g)	D(H ₂)	4.50
N ₂ (g)→2N(g)	D(N ₂)	9.79
H ₂ O(g)→2H(g)+O(g)	D(H ₂ O)	9.62
HF(g)→H(g)+F(g)	D(HF)	6.41
CO ₂ (g)→C(g)+2O(g)	D(CO ₂)	16.67
CF ₄ (g)→C(g)+4F(g)	D(CF ₄)	9.67
CO(g)→C(g)+O(g)	D(CO)	11.16
CO(g)→C(g)+O(g)	D(NO)	6.55
CH ₄ (g)→C(g)+4H(g)	D(CH ₄)	17.24
O(g)+2e ⁻ →O ²⁻ (g)	EA(O ²⁻)	6.74
F(g)+e ⁻ →F ⁻ (g)	EA(F ⁻)	-3.40
Ce ²⁺ →Ce ³⁺ +e ⁻	EI(Ce)	20.20
Pr ³⁺ +e ⁻ →Pr ³⁺ +e ⁻	EI(Pr)	21.62
Sm ³⁺ +e ⁻ →Sm ³⁺ +e ⁻	EI(Sm)	23.42
Eu ³⁺ +e ⁻ →Eu ³⁺ +e ⁻	EI(Eu)	24.91
Gd ³⁺ +e ⁻ →Gd ³⁺ +e ⁻	EI(Gd)	20.62
Yb ³⁺ +e ⁻ →Yb ³⁺ +e ⁻	EI(Yb)	25.03

Tabela C.4 – Energia de solução dos íons terras raras divalentes (método 1). (todos os valores em eV).

		0K								
	(i)(Air)	(ii)(H ₂)	(iii)(CO)	(iv)(N ₂)	(v)(HF)	(vi)(CF ₄)	(vii)(CH ₄)	(viii)(CO ₂)	(ix)(MIX)	
Ce										
Ba1	5.34	4.07	3.88	5.76	7.41	4.24	5.17	8.26	4.91	
Ba2	5.33	4.06	3.87	5.75	7.40	4.23	5.16	8.25	4.90	
Pr										
Ba1	4.37	3.10	2.90	4.79	6.43	3.26	4.20	7.29	3.94	
Ba2	4.34	3.07	2.88	4.76	6.40	3.24	4.17	7.26	3.91	
Sm										
Ba1	3.32	2.05	1.86	3.74	5.39	2.22	3.16	6.25	2.90	
Ba2	3.29	2.02	1.83	3.71	5.36	2.19	3.12	6.22	2.87	
Eu										
Ba1	2.70	1.43	1.24	3.12	4.77	1.60	2.53	5.62	2.27	
Ba2	2.69	1.42	1.23	3.11	4.76	1.59	2.52	5.61	2.26	
Gd										
Ba1	6.88	5.61	5.42	7.31	8.95	5.78	6.72	9.81	6.46	
Ba2	6.84	5.58	5.38	7.27	8.91	5.74	6.68	9.77	6.42	
Yb										
Ba1	3.77	2.50	2.30	4.19	5.84	2.67	3.60	6.69	3.34	
Ba2	3.85	2.58	2.38	4.27	5.91	2.75	3.68	6.77	3.42	
293K										
	(i)(Air)	(ii)(H ₂)	(iii)(CO)	(iv)(N ₂)	(v)(HF)	(vi)(CF ₄)	(vii)(CH ₄)	(viii)(CO ₂)	(ix)(MIX)	
Ce										
Ba1	3.85	2.59	2.39	4.28	5.92	2.75	3.69	6.78	3.43	
Ba2	3.95	2.69	2.49	4.38	6.02	2.85	3.79	6.88	3.53	
Pr										
Ba1	2.80	1.54	1.34	3.22	4.87	1.70	2.64	5.73	2.38	
Ba2	2.88	1.61	1.42	3.30	4.95	1.78	2.72	5.81	2.46	
Sm										
Ba1	1.77	0.50	0.30	2.19	3.84	0.67	1.60	4.69	1.34	
Ba2	1.85	0.58	0.39	2.27	3.92	0.74	1.68	4.77	1.42	
Eu										
Ba1	1.18	-0.08	-0.28	1.61	3.25	0.08	1.02	4.11	0.76	
Ba2	1.27	0.01	-0.19	1.70	3.34	0.17	1.11	4.20	0.85	
Gd										
Ba1	5.33	4.06	3.87	5.75	7.39	4.23	5.16	8.25	4.90	
Ba2	5.41	4.14	3.94	5.83	7.47	4.31	5.24	8.33	4.98	
Yb										
Ba1	2.36	1.09	0.89	2.78	4.43	1.26	2.19	5.28	1.93	
Ba2	2.22	0.95	0.75	2.64	4.28	1.12	2.05	5.14	1.79	

Tabela C.5 – Energia de solução dos íons terras raras divalentes (método 2 com 1mol % RE₂O₃) (Todos os valores em eV).

		OK								
	(i)(Air)	(ii) (H ₂)	(iii) (CO)	(iv) (N ₂)	(v) (HF)	(vi) (CF ₄)	(vii) (CH ₄)	(viii) (CO ₂)	(ix)MIX	
Ce										
Ba1	-0.761	-0.773	-0.809	-0.743	-0.740	-0.774	-0.763	-0.746	-0.761	
Ba2	-0.761	-0.796	-0.865	-0.756	-0.740	-0.774	-0.763	-0.746	-0.761	
Pr										
Ba1	-0.771	-0.806	-0.875	-0.765	-0.750	-0.783	-0.772	-0.756	-0.770	
Ba2	-0.771	-0.806	-0.875	-0.765	-0.750	-0.784	-0.773	-0.756	-0.771	
Sm										
Ba1	-0.781	-0.816	-0.885	-0.776	-0.760	-0.794	-0.783	-0.766	-0.781	
Ba2	-0.781	-0.817	-0.885	-0.776	-0.761	-0.794	-0.783	-0.767	-0.781	
Eu										
Ba1	-0.787	-0.822	-0.891	-0.782	-0.767	-0.800	-0.789	-0.773	-0.787	
Ba2	-0.787	-0.823	-0.891	-0.782	-0.767	-0.800	-0.789	-0.773	-0.787	
Gd										
Ba1	-0.745	-0.781	-0.849	-0.740	-0.725	-0.758	-0.747	-0.731	-0.745	
Ba2	-0.746	-0.781	-0.850	-0.740	-0.725	-0.759	-0.747	-0.731	-0.746	
Yb										
Ba1	-0.779	-0.814	-0.883	-0.773	-0.758	-0.792	-0.780	-0.764	-0.779	
Ba2	-0.778	-0.813	-0.882	-0.773	-0.757	-0.791	-0.780	-0.763	-0.778	
		293K								
	(i)(Air)	(ii) (H ₂)	(iii) (CO)	(iv) (N ₂)	(v) (HF)	(vi) (CF ₄)	(vii) (CH ₄)	(viii) (CO ₂)	(ix)MIX	
Ce										
Ba1	-0.819	-0.832	-0.868	-0.802	-0.799	-0.832	-0.821	-0.805	-0.819	
Ba2	-0.818	-0.853	-0.922	-0.813	-0.798	-0.831	-0.820	-0.804	-0.818	
Pr										
Ba1	-0.830	-0.865	-0.934	-0.824	-0.809	-0.843	-0.831	-0.815	-0.830	
Ba2	-0.829	-0.864	-0.933	-0.824	-0.808	-0.842	-0.831	-0.814	-0.829	
Sm										
Ba1	-0.840	-0.875	-0.944	-0.835	-0.820	-0.853	-0.842	-0.825	-0.840	
Ba2	-0.839	-0.875	-0.943	-0.834	-0.819	-0.852	-0.841	-0.825	-0.839	
Eu										
Ba1	-0.850	-0.885	-0.954	-0.845	-0.829	-0.863	-0.852	-0.835	-0.850	
Ba2	-0.845	-0.880	-0.949	-0.840	-0.824	-0.858	-0.847	-0.830	-0.845	
Gd										
Ba1	-0.805	-0.840	-0.909	-0.799	-0.784	-0.817	-0.806	-0.790	-0.804	
Ba2	-0.804	-0.839	-0.908	-0.798	-0.783	-0.817	-0.805	-0.789	-0.804	
Yb										
Ba1	-0.834	-0.869	-0.938	-0.829	-0.814	-0.847	-0.836	-0.820	-0.834	
Ba2	-0.836	-0.871	-0.940	-0.830	-0.815	-0.849	-0.837	-0.821	-0.835	