

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

Tese de Doutorado

ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO
 CaYAl_3O_7 PURO E DOPADO COM ÍONS TERRA RARAS
PRODUZIDO VIA MÉTODO PECHINI

Aluno: Giordano Frederico da Cunha Bispo

São Cristovão, Fevereiro/2017

ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO
CaYAl₃O₇ PURO E DOPADO COM ÍONS TERRA RARAS
PRODUZIDO VIA MÉTODO PECHINI

Aluno: Giordano Frederico da Cunha Bispo

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

São Cristovão, 2017

*Esta tese é dedicada a Maria Jesuíta Messias
(in memoriam) que me incentivou e instruiu
pelos caminhos da vida e do conhecimento.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a DEUS.

Agradeço ao Prof. Dr. Mário Ernesto G. Valerio, pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho bem como os colegas de trabalho que desde a iniciação científica vem contribuindo para o enriquecimento das discussões científicas. Ao professor Rob A. Jackson e sua esposa Angela pela gratificante recepção em terras por mim nunca dantes navegadas. Agradeço aos colegas da Universidade de Keele pelos chás da tarde e pelas fabulosas discussões sobre o modo inglês de ver as coisas.

Faço um agradecimento especial aos colegas Romel, Jomar, Paulo Jorge, Claudiane, Verônica, Marquinhos, Adriano, Bárbara, Karol entre outros que além das discussões científicas contribuíram pela ótima convivência e amizade, com quem aprendo sempre. Aos colegas e amigos de sempre, Jackson, Héstia, Yuri, Yklys, Thiago, Aquino, Cledson, João Paulo, Diego, Vitório e todos que eu não pude citar, pela convivência e pela amizade, com quem aprendo sempre. Ao grupo que dá o maior pisão na cara da sociedade! Brigado Ricardo, Victor, Lucas, Ariana, Hellen, Ívina e Rafael (o fantasma). Faço um agradecimento especial a pessoa que tem ajudado a crescer não apenas a barriga, mas também o coração. Que nos últimos anos tem suportado as minhas intempéries e me dado força para prosseguir custe o que custar. Muitíssimo obrigado Débora! Aos meus colegas de curso Jerre, Adelino, Willien, Thiago, David, Adriano, Waldeck, Luiza, Raimundo, João e todos que eu não pude citar, pela convivência e ajuda nos vários momentos do curso. À CAPES, ao CNPQ e ao INAMI pelo apoio financeiro e a Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Física pela oportunidade.

Por fim agradeço aos primos, tios e parentes pelo prazer de vivenciar todos esses momentos com eles. Em especial, agradeço as ajudas providencias de Jéssica nas organizações da vida. Agradeço a painho e mainha por serem o que são, gigantes! Aos meus irmãos pelos fervorosos discursões e a Vójoaquina por transmitir a calma de quem já vivenciou muito para se preocupar. Faço uma dedicatória especial a Vozita que infelizmente não pode ver o seu sonho de ter um neto com doutorado realizado. Sei que de onde ela esteja estará feliz por mais essa etapa concluída.

Sumário

Lista de Símbolos	i
Lista de Abreviações.....	ii
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract.....	ix
1 Introdução.....	10
1.1 Organização da Tese	12
2 Objetivos	13
3 Revisão Bibliográfica.....	15
3.1 Método Pechini	16
3.2 Luminescência	17
3.3 O CaYAl_3O_7	19
3.4 Íons terra raras	24
4 Materiais e métodos	27
4.1 Produção de pós via método Pechini	28
4.2 Análises térmicas	29
4.3 Difratomia de Raios X.....	30
4.4 Microscopia Eletrônica por varredura (MEV).....	31
4.5 Medidas ópticas	32
4.5.1 Medidas ópticas na região Vis-UV.....	32
4.5.2 Medidas ópticas na região UV-VUV.....	33
4.5.3 Radioluminescência.....	36
4.5.4 Tempo de vida	37
5 Resultados e Discussões.....	38
5.1 Análises térmicas	39
5.2 Difratomia de Raios-X.....	40
5.3 Microscopia eletrônica de Varredura.....	42
5.4 Medidas ópticas	44
5.4.1 CYAM	45

5.4.2	CYAM:Ce ³⁺	60
5.4.3	CYAM:Tb ³⁺	67
5.4.4	CYAM:Eu ³⁺	71
5.4.5	CYAM:Sm ³⁺	77
5.4.6	Esquema de níveis de energia.....	81
6	Conclusão	89
	Próximos passos	94
	Produção Científica no Período:.....	96
7	Referências	97
	Apêndice	107
	A1 - Construção do Diagrama de Níveis de energia.....	108

Lista de Símbolos

L – momento angular orbital

S - momento angular de spin

J – Momento angular total

n – número de elétrons ocupando o orbital

θ – Ângulo de incidência dos raios X

d – distância entre os planos cristalinos

E_g – Energia de *gap*

$E_{sub}^{sup}(n, Q, A)$ - Nomeclatura utilizada no HRBE

$E^{CT}(n, 3+, A)$ - Energia da banda de transferência de carga para um Lantanídeo

$U(6, A)$ - Energia de Correlação

ε_c - Deslocamento do Centroide

D(3+,A) – Depressão para um íon Lantanídeo trivalente

$E_{fd}^{s.a.}(n, 3+, A)$ - Previsão da primeira transição *4f-5d* permitida

D(2+,A) – Depressão para um íon Lantanídeo divalente

Lista de Abreviações

LED - *Light-Emitting Diode*

CYAM – CaYAl_3O_7

SHS -*self-propagating high-temperature synthesis*

VUV - Ultravioleta de Vácuo

UV - Ultravioleta

CaMSO - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

ML - mecanoluminescência

RGB - Red, Blue & Green

AC - Ácido Cítrico

EG – Etileno Glicol

TR – Elemento terra rara

CA - Valência do cátion

SM – Sais metálicos

DTA – Análise Térmica Diferencial

TG – Termogravimetria

DRX – Difractometria de Raios X

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

MET - microscopia eletrônica por transmissão

FEG – *Field Emission Gun*

RL – Radioluminescência

PL – *Photoluminescence*/Fotoluminescência

TGM - *Toroidal Grating Monochromator*

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

CNPEM - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

TEY – *Total Electron yield*

STE – *self-trapped exciton*

LT – Tempo de Vida

HS – High-spin

LS – Low-Spin

CTB - *Charge transfer band*

HRBE – *Host Reference Binding Energies*

STH - *self-trapped hole-*

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Representação esquemática da polimerização no Método Pechini [17].....	16
Figura 3.2 - Diagrama de coordenadas configuracionais. R_0 representa a distância de equilíbrio do estado fundamental “g” enquanto R'_0 representa a distância de equilíbrio do estado excitado “e” [20].	19
Figura 3.3- Representação da estrutura do CYAM - CaYA_3O_7 [23] em comparação com a estrutura do CaMSO - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. (a) Plano ab , (b) plano ac e (c) plano bc do CYAM. (d) Plano bc do CaMSO.	20
Figura 3.4 - Poliedro de coordenação do sítio do Ca/Y na estrutura do CYAM em diferentes ângulos e com as distâncias aos primeiros vizinhos.....	21
Figura 3.5 – Distribuição das funções radiais para os orbitais 4f, 5s, 5p, 5d e 6s do Cério [27]	25
Figura 4.1 - Fluxograma de preparação das amostras de CaYAl_3O_7 pura e dopadas.....	28
Figura 4.2 - Esquema da difração de raios X por planos cristalinos, segundo a lei de Bragg..	30
Figura 4.3 – Esquemático do espectrofluorímetro ISS PC1 (figura retirada do site da empresa ISS Instruments [38]).	33
Figura 4.4 - Esquemático da linha TGM sem a câmera de amostras extraído de Carvaso Filho et. al. [43].....	35
Figura 4.5 - Câmara de amostras da Linha TGM no LNLS	36
Figura 5.1 – DTA/TG da amostra pré-calcinada a $100^\circ\text{C}/2\text{h}$ realizadas em atmosfera de ar comprimido.....	39
Figura 5.2 – Região ampliada das medidas de DTA e da diferencial termogravimétrica (DTG) do CYAM	40
Figura 5.3 - Difratoograma das amostras calcinadas a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$, $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$. Os difratogramas foram comparados com os padrões do CaYAl_3O_7 (ICSD #09438) [23] e Y_2O_3 (ICSD #23811) [50]. (#) - pico relacionado a uma fase extra não identificada.	41
Figura 5.4 - Difratoograma das amostras dopadas calcinadas a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$. Os difratogramas foram comparados com o padrão do CaYAl_3O_7 (ICSD #09438) [23].	42
Figura 5.5 – Micrografias obtidas por MEV da amostra do CaYA_3O_7 produzido a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$. (a) mostra a morfologia geral das partículas; (b) mostra com maior magnitude as partículas da Figura 5.5(a); (c) e (d) mostra em mais detalhes a forma das partículas em diferentes regiões.	43

Figura 5.6 - Distribuição do tamanho de partícula para o CYAM.	44
Figura 5.7 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão. (b, c e d) Contorno detalhado das intensidades de fotoluminescência com emissões entre 2,0 e 3,8 eV (b), 1,3 e 2,0 eV (c) 3,5 a 5,0 eV (d).....	47
Figura 5.8 - Espectros de emissão do CYAM sob excitação de 4,70 (a); 5,80 (b); 6,50 (c); 6,80 (d) e 7,60 eV (e) realizados em temperatura ambiente.....	48
Figura 5.9 - (a) Espectro de excitação experimental obtido fixando a emissão nas três emissões principais: 2,55, 2,94 e 3,23 eV. (b) Espectro de excitação para cada uma das emissões individuais calculado da área do pico isolado.	51
Figura 5.10- Curvas de decaimento dos três principais centros de emissões no CYAM excitados com um laser pulsado de 265 nm (4,70 eV).	55
Figura 5.11 - (a) Espectro de emissão da amostras de CYAM medido na borda K do Ca(4056 eV) em temperatura ambiente. (b) Curva do decaimento RL após excitação com uma fonte de raios-X pulsado de energia 4056 eV.....	58
Figura 5.12- Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\%\text{Ce}^{3+}$	61
Figura 5.13 – (a) Espectro de emissão, excitação e intensidade PL medido entre 4,5 eV e 11,00 eV do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$; (b) Espectro de emissão para amostra dopada com Ce excitado em 7,0 eV.	62
Figura 5.14 - Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ monitorado em 2,88 eV(430 nm). ...	63
Figura 5.15- Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ destacando a região entre 3,1 e 6,0 eV.	64
Figura 5.16 - Curvas de decaimento da emissão principal do $\text{CYAM}:\text{Ce}^{3+}$ excitados com um laser pulsado nas transições $4f \rightarrow 5d^1$ e $5d^2$	66
Figura 5.17- Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\%\text{Tb}^{3+}$	68
Figura 5.18 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão para amostra de $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$. (b) Espectro de emissão do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ excitado em 7,0 eV(177 nm).....	69
Figura 5.19 - Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ monitorado em 2,29 eV (542 nm) ..	70
Figura 5.20 - Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\%\text{Eu}^{3+}$	72
Figura 5.21 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão para amostra de $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$. (b e c) Contorno detalhado das intensidades de fotoluminescência com emissões entre 1,3 e 1,68 eV (b), 2,4 e 4,0 eV (c).....	73

Figura 5.22 - Espectros de emissão do CYAM:Eu ³⁺ sob excitação de 4,50 (a), 5,10 (b), 6,00 (c) e 7,00 eV (d). A região entre 2,2 e 3,8 eV é destacada em todos os gráficos para mostrar o comportamento da banda I.	74
Figura 5.23 - Espectro de excitação do CaYAl ₃ O ₇ :Eu ³⁺ monitorado em 2,02 eV(615 nm)	76
Figura 5.24 - Espectro da emissão RL da amostra CaYAl ₃ O ₇ :4%Sm ³⁺	78
Figura 5.25 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão para amostra de CaYAl ₃ O ₇ :Sm ³⁺ . (b, c e d) Contorno detalhado das intensidades de fotoluminescência com emissões entre 1,25 e 1,7 eV (b), 2,4 e 4,0 eV (c).....	79
Figura 5.26 - Espectro de emissão do CaYAl ₃ O ₇ :Sm ³⁺ excitado em 6,0 eV(207 nm).....	80
Figura 5.27 - Espectro de excitação do CaYAl ₃ O ₇ :Sm ³⁺ monitorado em 2.07 eV(598nm).....	81
Figura 5.28 - Efeito do desdobramento do campo cristalino e do deslocamento do centroide nos níveis de energia 5d do Ce ³⁺ [87].	84
Figura 5.29 - Esquema de níveis de energia do CaYAl ₃ O ₇	87
Figura A.1– Diagrama dos níveis de energia sem a posição em energia dos íons Lantanídeos	Erro! Indicador não definido. 8
Figura A.2 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados fundamentais dos íons lantanídeos bivalentes.	Erro! Indicador não definido. 8
Figura A.3 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados fundamentais dos íons lantanídeos trivalentes.	Erro! Indicador não definido. 9
Figura A.4 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados fundamentais dos íons lantanídeos trivalentes.	Erro! Indicador não definido. 9
Figura A.5 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados excitados dos íons lantanídeos bivalentes.....	Erro! Indicador não definido. 9

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 - Parâmetros obtidos para a combinação de picos Guassianos que foram ajustados para os espectros de emissão mostrados na Figura 5.8.....	49
Tabela 5.2 - Valores das principais energias de emissão (E_{mi}) e excitação (E_{xc}), tempo de vida (LT) para defeitos do tipo centros F e F^+ , éxciton auto armadilhado(STE) e energia da banda proibida (E_g) para óxidos encontrados na literatura. A última linha representa os valores obtidos nesta tese para o $CaYAl_3O_7$ (CYAM). Os números romanos (I) e (II) nas energias de emissão dos centros F^+ indicam as duas diferentes configurações para estes centros na matriz do CYAM.	54
Tabela 5.3 - Parâmetros dos tempos de decaimento obtidos após ajuste usando três componentes exponenciais para os resultados experimentais mostrados na Figura 5.10 e Figura 5.11(b)....	56
Tabela 5.4 - Parâmetros dos tempos de decaimento obtidos após ajuste usando três componentes exponenciais para os resultados experimentais mostrados na Figura 5.16	67
Tabela 5.5 - Posições em energia observadas e previstas para a primeira transição 4f-5d(permitida por spin) e para a banda de transferência de carga dos íons lantanídeos trivalentes na matriz do CYAM.	86
Tabela A.1 – Energia (em eV) da primeira transição 4f-5d permitida por spin em íons lantanídeos bivalente e trivalentes (quase)-livres e valores de parâmetros (em eV) que definem as curvas de energia de ligação do elétron 4f para íons lantanídeos bivalentes e trivalentes em compostos	860

Resumo

O CaYA_3O_7 (CYAM) é um material que pertence a família de compostos com estrutura da melilita e apresenta propriedades luminescentes quando dopado e/ou codopado com íons terra raras. Várias aplicações como sensores de temperatura, sinais de emergência, sensores de danos estruturais e para construção de LED's de cor branca tem sido apontadas para o CYAM. Este material tem sido produzido via síntese do estado sólido, método de combustão e sol-gel convencional. Estas rotas apresentam problemas como altas temperatura, tempos de tratamento térmico ou presença constante de fases indesejáveis. Visando solucionar este problema foi proposto a produção do CYAM dopado e não dopado pela rota Pechini. Análises térmicas combinadas com medidas de difração de raios-X mostraram que a melhor rota de produção para o material era o tratamento térmico da amostra com patamar de 1000°C por 4h. Por esta rota são produzidas partículas submicrométricas com morfologia irregular devido ao efeito de coalescência. Os estudos ópticos da amostra não dopada mostraram que a mesma apresenta uma emissão luminescente na região do azul. Esta característica não tinha sido relatada na literatura até este trabalho. Através da análise do espectro de emissão foi possível determinar que ao menos 6 bandas compõem a emissão intrínseca do CYAM e que os picos em 2,57, 2,94 e 3,23 eV eram responsáveis pela emissão principal. Através da análise dos espectros de excitação e de medidas de tempo de vida mostrou-se que as emissões principais eram devido a presença de centros F e F^+ na matriz. Também foi possível mostrar que a emissão do exciton auto-armadilhado é localizada em 4,40 eV e que a energia de formação de exciton está localizada em 6,50 eV. A energia de gap do CYAM foi determinada em 6.80 eV. Os espectros de emissão e excitação das amostras dopadas mostraram que os íons terra raras tem preferência em ocupar o sítio de Ca/Y que tem baixa simetria. Por fim, com os dados obtidos dos espectros de excitação das amostras dopadas e com os dados de energia de formação do exciton e da energia de gap foi possível construir um esquema que mostra a posição em energia dos níveis fundamentais e 1º estado excitado das configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d^1$ para os lantanídeos trivalentes e divalentes na matriz do CYAM. Este modelo previu com razoável exatidão as energias das transições $4f-5d^1$ para os íons de Pr^{3+} e Tb^{3+} . O diagrama de energia poderá ser utilizado para facilitar a interpretação dos vários modelos de luminescência para o CYAM.

Abstract

The CaYA_3O_7 (CYAM) is an oxide belonging to the melilite family that shows luminescent properties when doped and/or codoped with rare earth ions. Several applications have been pointed out as temperature sensor, emergency light, sensing structural damage and solid-state light source for white LED's. This material has been produced via state solid reaction, combustion synthesis (SHS) and sol-gel method. These methods have been shown some problems as high temperatures and huge time of calcination as well as presence of secondary phases. Pechini method was used in the present work to produce CYAM undoped and doped with rare earth ions aiming to solve these problems. The main aims are preparing the material via this method showing that it has advantages, as compared to previous methods, and to study the luminescence properties of CYAM. The optimum synthesis conditions were determined to be at $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$. The synthesized particles are within the submicrometers size range with and irregular shape due to coalescence effect. The undoped CYAM presented luminescence emission in the blue region and this is the first time that this feature is reported. The emission spectra analysis pointed that at least six individual bands composed the intrinsic emission of CYAM and that peaks at 2,57, 2,94 and 3,23 eV were responsible for most of the emitted light. The excitation spectra and lifetime measurements analysis showed that the main emissions are due to F and F^+ centres in the matrix. The self-trapping emission was found to be located at 4,40 eV with the exciton creation energy at 6,50 eV. The band gap energy was also determined and it was found to be 6,80 eV. The spectra of the doped CYAM samples showed that all rare earth ions prefer to substitute at Ca/Y site exhibiting spectra that are characteristic of low symmetry sites. Finally, the data obtained from the excitation and emission spectra of doped samples supplemented by the exciton and band gap energies allowed to build a diagram with energy position of all $4f^n$ and $4f^{n-1}5d^l$ ground states for divalent and trivalent lanthanides. This model predicted with reasonable accuracy the $4f-5d^l$ transition for Tb^{3+} and Pr^{3+} , besides charge transfer band for Sm^{3+} . The energy diagram can be used to interpret various luminescence characteristics of CYAM.

1 Introdução

O CaYA_3O_7 (CYAM) é um material com estrutura tetragonal que pertence a uma família de compostos com estrutura similar a melilita, as quais têm se mostrado boas matrizes luminescentes [1]. Uma importante característica da sua estrutura é que os íons de $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ são distribuídos aleatoriamente no mesmo sítio da rede guardando a proporção 1:1 [2]. Este tipo de composição ocorre quando os métodos utilizados para definir a estrutura cristalina conseguem apenas definir uma posição média dos íons da matriz. Nesses casos o fator de ocupação, que é a média da probabilidade de um determinado íon estar em uma determinada posição do sólido cristalino, é definido de forma fracionária. Vários artigos têm relatado a inclusão de íons terra raras trivalentes e divalentes na matriz justamente neste sítio que tem baixa simetria local, o que interfere nos espectros de luminescência do material dopado [3,4,5,6].

Por muitos anos o CYAM foi produzido pelo método físico conhecido como síntese do estado sólido que tradicionalmente exige altas temperaturas e longos tempos de tratamento. Para o CYAM as temperaturas variam entre 1500°C e 1600°C com tempo de tratamento de 4h [5,4]. Este fato foi um limitante aos estudos sobre o material até que em 2011 Singh *et. al.* produziu o material usando a rota por combustão também conhecida com SHS (*self-propagating high-temperature synthesis*) [7]. A nova rota para produção aumentou os horizontes de estudo do material, mas a presença de fases indesejáveis é um problema recorrente no material produzido por esta rota. O estudo da morfologia da partícula produzida via síntese de combustão mostrou que as partículas geradas nesse método eram micrométricas, tinham formato irregular e superfície do tipo placas (grão-contorno de grão) [7]. Recentemente novos métodos como o sol-gel foram utilizados na produção do CYAM, entretanto existência de fases indesejáveis e o longo tempo do tratamento térmico continuam sendo um problema [8,9].

O CYAM tem apresentado características luminescentes quando dopado com metais de transição e íons terra raras. Dopado com Er^{3+} , por exemplo, ele apresenta fluorescência por conversão ascendente (*up-conversion*) que tem maior eficiência quando codopado com Yb^{3+} [1]. A dopagem do CYAM com Eu^{2+} faz com que o material responda a estímulos mecânicos com emissão no azul, característica conhecida como mecanoluminescência [4]. Esta característica está presente também quando o dopante é o Ce^{3+} que também é responsável pelas propriedades de fosforescência e eletroluminescência [2,5,6]. Várias aplicações (como display volumétricos, sensores de temperatura e de danos em estruturas) têm sido citadas na literatura para este material, como sinais de emergência devido a essas propriedades. Além disso, a

dopagem e codopagem com íons terra raras têm sido estudadas para produção de LED's brancos [10,11,12].

Organização da Tese

Esta tese é dividida em 6 capítulos onde são apresentados a introdução, os objetivos, conceitos básicos para entendimento da tese, a metodologia experimental utilizada, os resultados obtidos, a discussão destes resultados e por fim as conclusões da tese. Para tanto o capítulo 1 apresenta uma breve introdução do material bem como os problemas relacionados a ele. Os objetivos desta tese são apresentados no capítulo 2. Uma revisão teórica das propriedades luminescentes, método de produção utilizado, as características da família dos íons terra raras e uma revisão do que é conhecido do material são apresentados no capítulo 3. A produção do material e os métodos experimentais utilizados são apresentados no capítulo 4. Os resultados obtidos bem como as discussões sobre eles são mostradas no capítulo 5. O capítulo 6 trata das considerações finais realçando a contribuição desta tese dentro de suas propostas. Ao final da tese são apresentados os próximos passos deste trabalho, a produção científica do doutorando bem como as referências utilizadas no trabalho.

2 Objetivos

Apesar de possuir características luminescentes interessantes o CYAM ainda é pouco explorado em relação a outros materiais. O objetivo geral desta tese é produzir o CYAM, dopado e não dopado, por uma rota alternativa às apresentadas na literatura e estudar as suas propriedades luminescentes. Tendo em vista as dificuldades relatadas para produção do material foi proposto a produção do CYAM pela rota Pechini. Os objetivos específicos desta tese são:

- Investigar os parâmetros de síntese do CYAM produzido pelo método Pechini;
- Analisar a formação microestruturada das partículas do CYAM produzidas via método Pechini;
- Estudar propriedades luminescentes do material não dopado e investigar a estrutura de bandas do material;
- Analisar a influência de íons dopantes terra raras na matriz do CYAM;
- Estudar a distribuição dos níveis de energia dos íons terra raras na estrutura de bandas do CYAM.

3 Revisão Bibliográfica

Método Pechini

O Método Pechini [13], também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos, é um dos vários métodos químicos utilizados na produção de óxidos na forma de pós [14]. Ele possui características como controle da estequiometria, baixas temperaturas e tempos no tratamento térmico para obtenção dos pós [15,16].

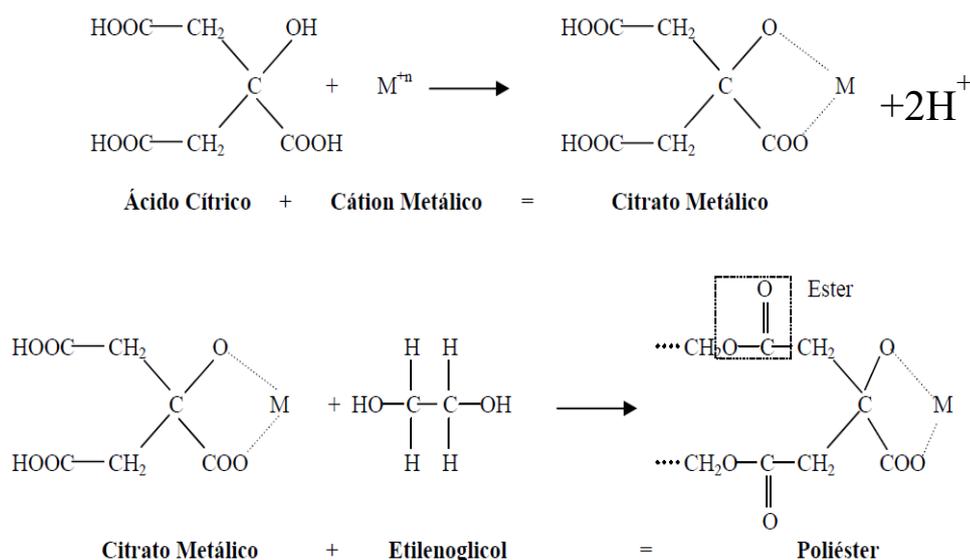


Figura 3.1 - Representação esquemática da polimerização no Método Pechini [17].

Neste método dois processos químicos ocorrem: a quelação e a poliesterificação [14]. No primeiro processo um ácido hidrocárbônico é usado para formar um complexo metálico estável, em geral o ácido usado é o ácido cítrico [18]. A proporção molar de ácido cítrico em relação ao cátion precursor é obtida de forma experimental e pode variar conforme a valência do íon. Após a formação do citrato um álcool polihidroxílico (geralmente utiliza-se Etileno Glicol) é adicionado a solução para promover a polimerização do citrato através da reação de poliesterificação, como mostrado na Figura 3.1 [14,18,19]. A imobilização dos complexos metálicos nas cadeias poliméricas reduz a segregação dos metais assegurando a homogeneidade da composição [18]. Para formação de precursor gelatinoso dos pós o líquido viscoso resultante da reação é então secado pela aplicação de calor ou vácuo. Todas as substâncias orgânicas presentes na resina são removidas, após a aplicação de um tratamento térmico, e o óxido é formado.

Luminescência

Materiais luminescentes são aqueles que conseguem converter certos tipos de energia em emissão que ocorre geralmente na região do visível, mas pode ser vista também pode ocorrer na região do ultravioleta e infravermelho [20]. Ela difere da incandescência por não exigir altas temperaturas para que ocorra e por necessitar de uma etapa de excitação anterior ou simultânea [20,21].

A luminescência pode ser dividida em duas etapas: a absorção ou excitação, e a emissão [20]. Para cada material luminescente há um esquema próprio que explica os processos desde a absorção até a emissão. Esses esquemas consideram desde o tipo de radiação incidente até os prováveis defeitos existentes no material que podem interferir na sua propriedade.

A absorção ou excitação consiste no processo no qual o material absorve a energia da radiação excitando as nuvens eletrônicas. Quando a radiação incidente é formada por fótons com energia igual ou pouco superior a energia de *gap* do material os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução e um buraco é criado na banda de valência. A partir deste estágio primário de excitação vários processos podem ocorrer. Estes processos vão desde a recombinação direta elétron-buraco com emissão fótons a formação de éxcitons auto-armadilhados que ao serem aniquilados emitem fótons. Em certos casos o processo de excitação e emissão é mais complicado porque o íon luminescente não participa diretamente do processo de excitação, nestes casos são necessárias relações de troca de energia permitindo que a mesma seja transferida ao centro luminescente que decai emitindo luz [22]. Para os casos em que a energia de excitação é muito maior que a energia do *band gap*, ou a excitação é promovida por um feixe constituído de partículas energéticas e carregada, os elétrons dos níveis mais internos podem ser arrancados e efeitos de ionização ocorrem. Nesse caso a absorção ocorre pela matriz luminescente que transfere a energia ao centro luminescente [20]. No caso em que a radiação incidente é menor do que a energia de *gap* do material, apenas os estados eletrônicos existentes dentro do *band gap* do material, associados a defeitos, estão disponíveis para serem excitados. Assim o mecanismo de excitação e emissão é mais localizado no defeito, que pode ser um íon dopante, e os espectros de excitação e emissão são bem característicos do centro luminescente imerso na matriz cristalina.

Podemos classificar os fenômenos de luminescência de acordo com a fonte de excitação utilizada para emissão de luz: Fotoluminescência (excitação por luz), Radioluminescência

(radiações ionizantes, raios γ , partícula, raios X, etc.), Catodoluminescência (feixe de elétrons), Quimoluminescência (energia química), Triboluminescência e Mecanoluminescência (energia mecânica), Eletroluminescência (energia elétrica), Termoluminescência (energia térmica), Bioluminescência (energia bioquímica) e Sonoluminescência (ondas sonoras) [20,21].

No processo de emissão a configuração eletrônica do material retorna ao estado fundamental liberando energia na forma de fótons. Como visto anteriormente, ela pode se dar pela recombinação direta do par elétron-buraco, transferência para um centro luminescente que emite fótons ou através de estados eletrônicos associados a defeitos na matriz e que estão presentes na banda proibida do material. A ocorrência desses processos dependerá da energia e do tipo de radiação incidente [20].

Em todos os casos, o processo de excitação e emissão passa por mudanças da configuração eletrônica do material e a excitação envolve redistribuição de elétrons para estados mais energéticos. O processo de excitação é muito rápido, ocorrendo praticamente sem a necessidade da participação de fônons e pode ser representado por uma transição vertical no gráfico das bandas de energia do material no espaço k (ver Figura 3.2). Após a excitação os núcleos devem ajustar suas posições para o novo estado excitado, que corresponde a uma distribuição eletrônica diferente, de modo que as distâncias interatômicas atinjam uma nova configuração de equilíbrio, em resposta a excitação eletrônica. Este processo é conhecido como relaxação e ocorre por transições não radiativas (fônons). O sistema pode voltar espontaneamente emitindo radiação a partir do nível mais baixo da configuração do estado excitado. Esse processo faz com que o centro luminescente emita em uma energia mais baixa do que a absorção. A diferença de energia entre os máximos da banda de excitação e da banda de condução é chamada deslocamento Stokes [20,22]. Outro aspecto importante desse retorno é o fato dos processos de emissão radiativa (por fótons) competir com os processos de emissão não radiativos (por fônons) no retorno ao estado fundamental. Essa competição faz com que, em alguns casos, a luminescência pode ser suprimida [20].

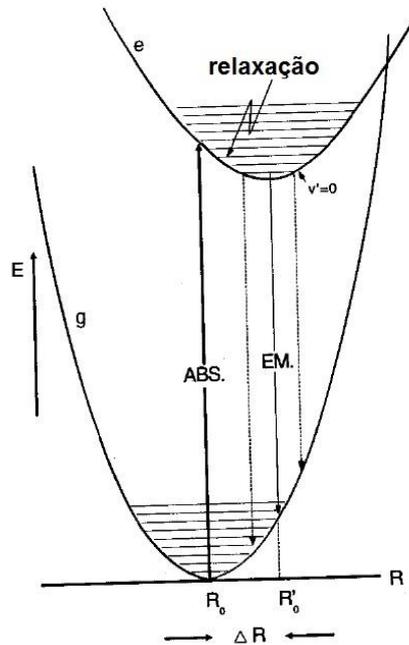


Figura 3.2 - Diagrama de coordenadas configuracionais. R_0 representa a distância de equilíbrio do estado fundamental “g” enquanto R'_0 representa a distância de equilíbrio do estado excitado “e” [20].

O tratamento dado acima à emissão pressupõe que as transições são permitidas pelas regras espectroscópicas, ou seja, a emissão é espontânea [22]. Nesse caso classificamos a emissão luminescente como fluorescência, porém nem todos os casos de emissão isso ocorre [21]. Durante o processo de relaxação as transições entre os estados quânticos podem ser de multiplicidade e spin total diferentes, sendo necessária a mudança de estado de spin, que envolve os termos de interação com o campo magnético da radiação e, portanto, tem probabilidade menor de ocorrência provocando um atraso na emissão. Para este caso classificamos a emissão como fosforescente. A emissão de materiais fosforescentes pode durar de microssegundos até horas [21]. Outra possibilidade é a existência de níveis dentro da banda proibida provocado pela existência de defeitos na matriz. Esses níveis podem armadilhar os portadores de carga provocando atraso na emissão do material. Nesse caso classificamos a emissão luminescente como fosforescência persistente ou persistência luminosa.

O CaYAl_3O_7

O aluminato de Cálcio e Ítrio com composição CaYA_3O_7 (CYAM) pertence a um conjunto de compostos com fórmula química ABC_3O_7 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{La, Gd, Y}$; $C = \text{Al}$,

Ga) e que possuem estrutura de melilita [6] pertencente ao grupo espacial $P\bar{4}2_1m$ (113) onde os íons de $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ ocupam aleatoriamente um sítio equivalente na rede. A estrutura é isomórfica ao $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (CaMSO) com os sítios tetraédricos do Mg^{2+} e Si^{4+} sendo substituídos pelo Al^{3+} no CYAM. A estrutura cristalina pode ser vista como uma sequência de camadas de sítios tetraédricos alternados com os sítios do Ca^{2+} , no $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, ou Ca/Y, no CYAM, empilhados na direção do eixo tetragonal c. A Figura 3.3 apresenta uma representação da estrutura do CYAM e a comparação com a estrutura do CaMSO.

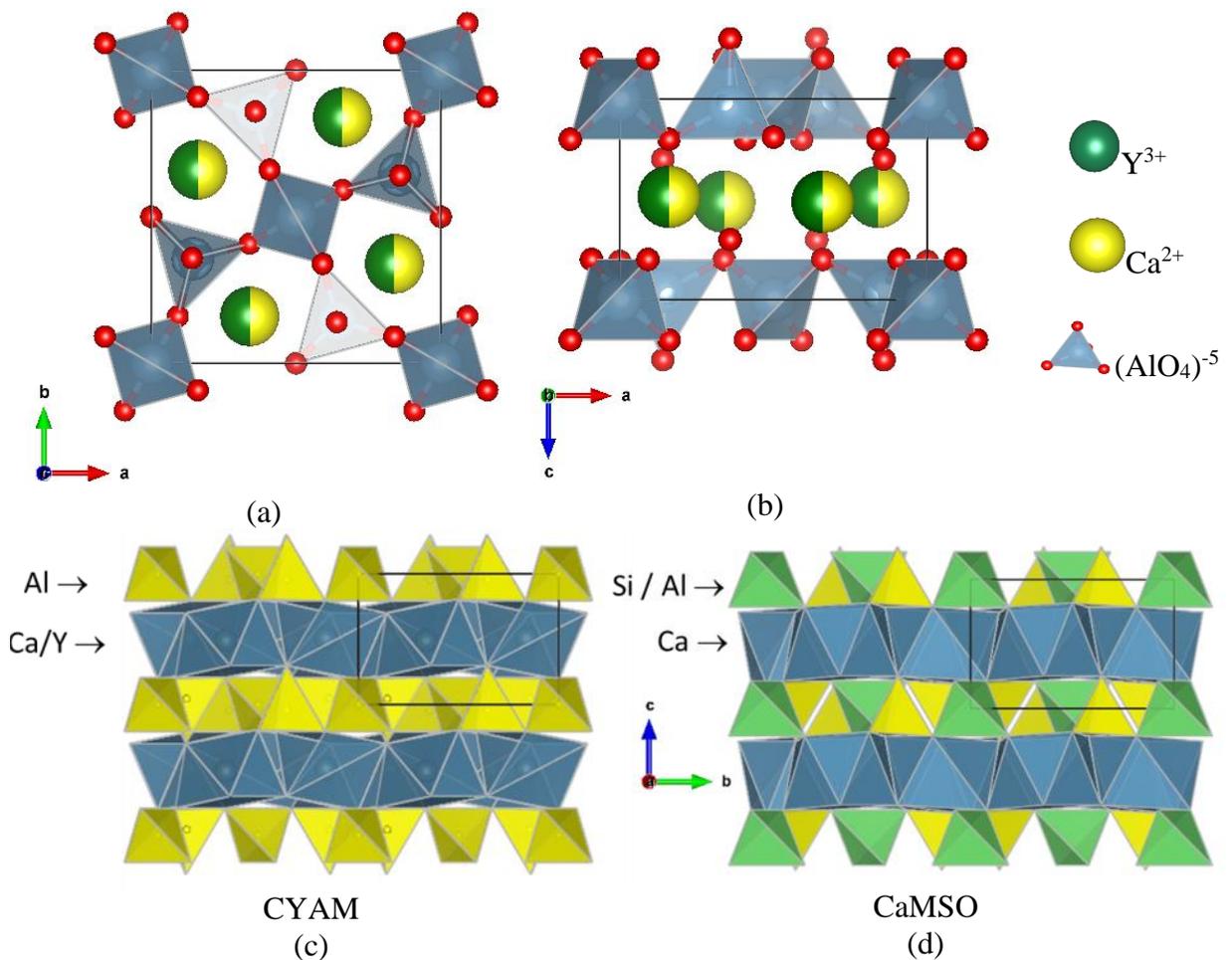


Figura 3.3- Representação da estrutura do CYAM - CaYA_3O_7 [23] em comparação com a estrutura do CaMSO - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. (a) Plano ab , (b) plano ac e (c) plano bc do CYAM. (d) Plano bc do CaMSO.

Se for levado em consideração apenas o raio iônico dos íons de Y^{3+} (1,02 Å) e Ca^{2+} (1,12 Å), que compartilham o mesmo sítio, as mudanças na simetria do sítio não devem ser tão significativas, mas quando é levado em conta o fato dos íons possuírem valências diferentes isso se torna relevante. Uma primeira diferença importante entre o CYAM e o CaMSO é o

número de coordenação do sítio do Ca ou Ca/Y que no caso do CYAM é 6 e no caso do CaMSO é 8. O sítio do Ca/Y no CYAM está entre dois anéis pentagonais formados por cinco tetraedros de Al^{3+} [2]. O poliedro de coordenação do sítio de $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ pode ser visto na Figura 3.4. Ele é formado por um prisma bastante distorcido de base triangular e é neste ambiente bastante assimétrico que os íons terras raras trivalentes são introduzidos.

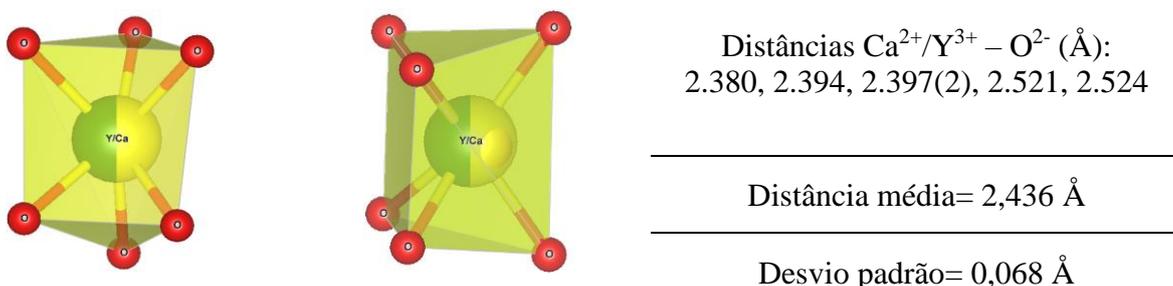


Figura 3.4 - Poliedro de coordenação do sítio do Ca/Y na estrutura do CYAM em diferentes ângulos e com as distâncias aos primeiros vizinhos.

Os métodos comumente usados para a produção do CYAM é a síntese do estado sólido [5] e por combustão [7]. Um dos problemas citados para os estudos do material está relacionado às altas temperaturas necessárias para a produção, em torno de 1500°C [7]. A síntese por combustão é tida como uma solução a este problema por exigir temperaturas mais baixas (entre 500°C e 850°C), entretanto fases indesejáveis são comumente encontradas após o processo de combustão [1,7]. Recentemente o método sol-gel utilizando ácido cítrico começou a ser utilizado para a produção do CYAM com o objetivo de contornar estes problemas [24,9]. Entretanto, a produção via esta rota exige tempos longos de calcinação (cerca de 10h na temperatura de patamar) [24] e em alguns casos persiste o problema de fases indesejáveis [9].

Estudos realizados com microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que as partículas criadas via síntese de combustão apresentam uma microestruturada do tipo placas sem uniformidade de tamanho e forma. A não uniformidade está atrelada ao método utilizado para produção das amostras, bem como, o aparecimento de poros na superfície dos cristais. Ao redor dos poros se encontram pequenas partículas que não coalesceram durante a produção do material. A formação de poros bem como as pequenas partículas ao redor dos mesmos é atribuída a rápida expansão de gases durante o processo de combustão [7]. Produzindo via o método sol-gel convencional as partículas possuem forma de bastão com algumas tendo formato irregular [24].

A maior parte dos estudos do CYAM está relacionada às características luminescentes que este apresenta quando dopado com íons terra raras. Os primeiros relatos das propriedades luminescentes mostram que quando o CYAM é dopado com Ce^{3+} apresenta fosforescência [6]. A fosforescência refere-se à emissão de luz, depois de cessada a excitação, de um material isolante que persiste em temperatura ambiente. Materiais fosforescentes possuem um grande potencial de aplicações especialmente nas áreas de melhoria da segurança e economia de energia, sinais de trânsito, sinais de emergência, roupas de segurança, publicidade, dentre outros [25].

Em 2013, Yamaga *et. al.* [2] realizou estudos sobre a fosforescência do $CYAM:Ce^{3+}$ e propôs um modelo para explicar o fenômeno neste material. Neste modelo, elétrons e buracos são criados quando o material é excitado por radiação UV. Os elétrons são armadilhados em vacâncias de oxigênio enquanto os buracos são auto-armadilhados no sítio de Al^{3+} em temperaturas baixas. Quando o material está em temperatura ambiente estes buracos migram pela rede até o nível fundamental do Ce^{3+} que muda sua valência para Ce^{4+} . A recombinação do elétron-buraco ocorre quando os elétrons tunelam para o sítio de Ce, que muda sua valência de Ce^{4+} para $(Ce^{3+})^*$, ou seja, um íon de Ce^{3+} no estado excitado, que retorna ao estado fundamental emitindo luz [2].

Outra característica interessante do $CYAM:Ce^{3+}$ é a mecanoluminescência (ML) [5]. Esta característica também é relatada quando o dopante é o íon de Eu^{2+} e foi relacionada a baixa simetria do sítio de Ca/Y [4]. A mecanoluminescência é a emissão de luz provocada por estímulos mecânicos como moagem, colisão, fricção entre outros. Materiais com esta propriedade tem atraído atenção pela sua potencial aplicação em sensores de danos em estruturas, fraturas e deformações. [4]. O $CYAM:Ce^{3+}$ também apresenta eletroluminescência que é a emissão de luz estimulada por um campo elétrico [20,5].

O $CYAM:Er^{3+},Yb^{3+}$ apresenta a fluorescência por conversão ascendente (*up-conversion*) cujo interesse tem crescido devido as aplicações em display volumétricos, sensores de temperatura e terapia fotodinâmica. [1]. O fenômeno de “*up-conversion*” consiste na emissão excitada com fótons de energia mais baixa onde a emissão ocorre por que o elétron absorve dois fótons que leva ele ao estado excitado [20]. O íon de Er^{3+} é o responsável pela emissão *up-conversion*, o íon de Yb^{3+} é usado para intensificar a emissão através de um mecanismo de transferência de energia [1]. Outro caso de mecanismo de transferência é quando o material é dopado com Tb^{3+} e codopado com Ce^{3+} . Neste caso, os elétrons são excitados do orbital 4f para o 5d do íon de Ce^{3+} . Parte dos elétrons retornam ao estado fundamental do Ce^{3+} emitindo na

região do azul outra parte é transferida para o nível 5D_3 do Tb^{3+} decaindo não radiativamente para o estado 5D_4 decaindo logo em seguida para o nível 4F_j do Tb^{3+} [12] com emissão na região do verde em 545 nm.

A mais proeminente aplicação do CYAM dopado com íons terra raras é a construção de LED's brancos. Um dos pré-requisitos para a construção desses LED's é que o dopante emita com relativa intensidade no padrão RGB (Red, Blue & Green). Para compor o padrão vermelho o dopante mais utilizado tem sido o Eu^{3+} cujo espectro de emissão é dominado pelas emissões em 615 nm (região do vermelho) devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e 590 nm relacionado à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ + [10]. O espectro de excitação do CYAM:Eu³⁺ apresentou uma banda larga entre 210 nm e 310 nm relacionada a uma transferência de elétrons do orbital 2p do O²⁻ para um orbital 4f vazio do Eu³⁺, e linhas de absorção em 318nm, 361nm, 381nm, 393 nm, 414 nm e 464 nm que são atribuídas as transições $^7F_0 \rightarrow ^5H_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^7L_5$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$, e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ do Eu³⁺, respectivamente [26].

A codopagem do CYAM:Eu³⁺ com Sm³⁺ tem sido usada com o objetivo aumentar o rendimento quântico do emissor estendendo a região de excitação. A inclusão do codopante gerou um pico de excitação em 402nm devido a transição $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ do Sm³⁺. No entanto, antes de chegar ao nível fundamental ocorre uma troca entre os níveis $^4G_{5/2}$, que é o menor nível excitado do Sm³⁺, e 5D_0 do Eu³⁺ pela ressonância entre os dois níveis. Como a probabilidade da transição não radiativa $^5D_0(Eu^{3+}) \rightarrow ^4G_{5/2}(Sm^{3+})$ é muito menor que a transição $^4G_{5/2}(Sm^{3+}) \rightarrow ^5D_0(Eu^{3+})$, a energia é transferida para o íon de Eu³⁺ que decai pelas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$. Logo, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é melhorada pelo mecanismo de transferência [26].

A combinação CYAM:Ce³⁺,Pr³⁺ resulta em um emissor de coloração azul-amarelada. Neste caso a inclusão do Ce³⁺ amplia a emissão na região do azul ao mesmo tempo em que reduz a emissão da transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ do Pr³⁺ [3]. Isso se deve ao mecanismo de troca em que a transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ excita os níveis $^5D_{5/2}$ e $^5D_{3/2}$ do íon de Ce³⁺ [3]. Outra combinação o CYAM:Ce³⁺,Tb³⁺ resulta em um emissor de coloração verde quando excitado com LED's UV [12]. O Ce³⁺ serve como um íon sensor absorvendo a radiação UV transferindo posteriormente parte da energia para o Tb³⁺. Um mecanismo de troca entre os estados 5d de ambos os íons permite que ambos sejam excitados [12]. Outra variação deste composto é o CYAM:Ce³⁺,Tb³⁺,Sm³⁺ que apresentou uma emissão nas coordenadas x=0.33 e y=0.35 do diagrama de coordenadas cromáticas da Comissão Internacional de Iluminação(CIE), que está muito próxima ao branco ideal (x=0.33, y=0.33) [11].

Íons terra raras

O grupo terra rara refere-se aos elementos conhecidos como lantanídeos mais os elementos ítrio (Y) e o escândio (Sc). Os lantanídeos são os elementos com número atômico de 57 a 71 e possui como característica ter os orbitais $4f$ gradualmente preenchidos. Os átomos de Sc e o Y não possuem os orbitais $4f$ preenchidos, mas suas propriedades químicas são semelhantes aos lantanídeos porque seus elétrons mais externos possuem a configuração $(n - 1)d^1ns^2$ [27].

Além desses dois elementos no átomo de lantânio (La) a camada $5d$ está posicionada em energia menor que a $4f$ de modo que ele possua a configuração eletrônica $[Xe]6s^25d^1$. Quando mais prótons são adicionados ao núcleo o orbital $4f$ contrai rapidamente e se torna mais estável que o orbital $5d$ de modo que o Ce atômico tem configuração eletrônica $[Xe]6s^25d^14f^1$ [28]. Este padrão continua para todos os outros terra raras até o lutécio que tem o orbital $4f$ totalmente preenchido e, portanto, configuração eletrônica $[Xe]6s^25d^14f^{14}$ [28].

Outra característica desses íons é que com o aumento do número atômico tanto o raio atômico quanto o raio iônico diminuem. Isto ocorre porque os elétrons da camada $4f$ estão em uma posição radial menor que os elétrons da camada $5s$ e $5d$ (ver Figura 3.5). Como os orbitais $5s$ e $5p$ tem posições radiais na camada $4f$ e não são perfeitamente blindados ao aumento da carga no núcleo, o incremento na carga nuclear efetiva provoca a contração dos raios iônicos e atômicos com o crescimento do número atômico. Este efeito é conhecido como contração lantanídea [28,27].

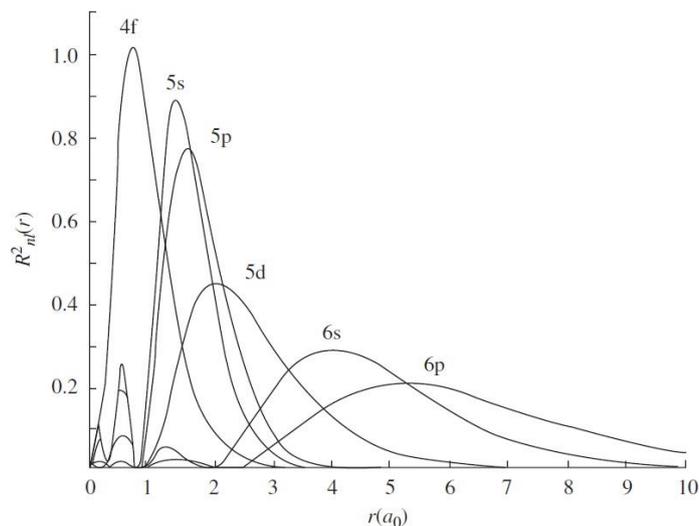


Figura 3.5 – Distribuição das funções radiais para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$ do Cério [27]

O fato da camada $4f$ ser blindada pelas camadas $5p^6$ e $5s^2$ é muito importante porque permite que os íons sejam blindados dos ligantes, portanto não fazem parte da ligação, mantendo suas propriedades espectroscópicas e magnéticas quase independentes do ambiente [28]. Como consequência as transições destes íons são bem definidas e guardam certa independência do material em que estão inseridos, ou seja, o campo cristalino exerce pouca ou nenhuma influência nos espaçamentos entre os níveis $4f^n$. A exceção na família dos lantanídeos é La que possui o orbital $4f$ vazio, o Lu que possui o orbital $4f$ completo e o Ce que possui apenas um elétron que quando excitado vai para o nível $5d$. Neste caso não existe blindagem e com isso suas transições se tornam bastantes sensíveis ao campo cristalino.

Como explicado na secção 0 para que a luminescência possa ocorrer um fóton precisa ser absorvido levando o elétron do seu estado fundamental para um de maior energia. Este elétron decai por fônons até determinado nível e após esse nível emite um fóton de luz. Essas transições são governadas por operadores quânticos que estão diretamente ligados a natureza da transição: o operador dipolo elétrico de paridade ímpar, o operador dipolo magnético de paridade par e o operador quadrupolo elétrico são os principais termos e mais intensos na ordem decrescente apresentada. As regras de seleção proíbem transições do tipo dipolo elétrico com mesma paridade, entretanto quando o íon está sob influência do campo cristalino o momento angular orbital \mathbf{L} e momento angular de spin \mathbf{S} são acoplados formando o momento angular total \mathbf{J} [28,29,30]. Então as transições passam a ter números quânticos diferentes tornando-as permitidas.

As propriedades espectroscópicas dos lantanídeos são descritas pelos termos $2S+L_J$ obtidos do acoplamento **LS**. Como o momento angular total **J** é a soma dos momentos **S** e **L** ele pode assumir valores entre $(L+S)$, $(L+S-1)$,... $(L-S)$. Para determinar o estado fundamental de qualquer íon as regras de Hund devem ser seguidas na seguinte ordem [28]:

- (I) A multiplicidade de spin $(2S+1)$ de ser a maior possível;
- (II) Se existir mais de um termo com a mesma multiplicidade de spin, o estado fundamental será aquele com o maior valor de **L**;
- (III) $J = L-S$, quando o número de elétrons na camada $4f$ for menor que 7;
- (IV) $J = L+S$, quando o número de elétrons na camada $4f$ for maior que 7

Seguindo essas regras a multiplicidade total dos spins do menor nível $4f^n[2S+L_j]$ cresce $2S+1=2$ do La^{2+} até 8 do Eu^{2+} e então decresce para 1 do nível $4f^{14}[^1S_0]$ no Yb^{2+} . Na configuração excitada $4f^{n-1}5d$, a interação de troca tende a alinhar o spin dos elétrons $5d$ com o vetor spin total dos $n-1$ elétrons que restaram na camada $4f$. Se forem considerados o acoplamento spin-órbita junto com as regras de Hund o termo $2S+L_j$ de mais alto spin (*High Spin*-HS) é o que possui menor energia. Uma vez que os estados de menor energia fd para $n \leq 7$ sempre tem característica HS com a mesma multiplicidade do estado fundamental $4f$, transições entre eles são sempre permitidas por spin e dipolo. A situação é diferente para $n > 7$, onde o menor estado $4f^{n-1}5d$ tem spin maior que o estado fundamental $4f^n$ e as transições entre eles são do tipo spin-proibido [31]

Todos esses conceitos de espectroscopia são importantes para explicar as qualidades luminescentes dos compostos inorgânicos que são dopados com estes íons. Entretanto, suas propriedades espectroscópicas não dependem unicamente das energias dos estados $4f$ e $5d$. A localização desses estados dentro das bandas dos materiais é de fundamental importância uma vez que suas posições em relação às bandas de valência e condução determinam os níveis armadilha capazes de capturar elétrons ou buracos. Esses níveis são fundamentais para explicar os mecanismos de termoluminescência, luminescência opticamente estimulada e persistência luminescente. Pode também auxiliar nas relações de troca entre os dopantes e explicar a supressão de luminescência.

4 Materiais e métodos

Produção de pós via método Pechini

As amostras de CaYAl_3O_7 (CYAM) dopadas e não-dopadas com íons terra raras foram produzidas pelo método Pechini (secção 3). Para a produção das amostras foram utilizados os precursores: Nitrato de Ítrio Tetrahidratado $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – (Sigma Aldrich 99.99%), Nitrato de Cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – (Vetec, P.A), Nitrato de Alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – (Vetec, P.A), Nitrato de Térbio Pentahidratado- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.99%), Nitrato de Amônio Cérico- $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (Sigma Aldrich, 99.9%), Nitrato de Európio (99.9%), Nitrato de Samário Hexahidratado (Sigma Aldrich, 99.9%), Ácido cítrico (AC) (Neon, 65%) e Etileno Glicol (EG) (99%, Synth). As amostras dopadas foram produzidas com a seguinte estequiometria: $\text{CaY}_{(0.96)}\text{TR}_{(0.04)}\text{Al}_3\text{O}_7$ (onde TR:Eu, Sm, Tb ou Ce). Os reagentes foram pesados em uma balança de precisão Digimed modelo KN500 conforme a proporção estequiométrica.

Os procedimentos para preparação das amostras de CYAM não dopado estão dispostos na Figura 4.1. A preparação dos poliésteres é feita separada para cada um dos cátions mantendo assim as proporções de ácido cítrico e etileno glicol. Inicialmente o ácido Cítrico (AC) foi dissolvido em água sob agitação constante a uma temperatura de 70°C . A quantidade de ácido cítrico depende da valência do cátion (CA) em questão, utilizamos a razão molar 3:1 (AC:CA) para todos os cátions.

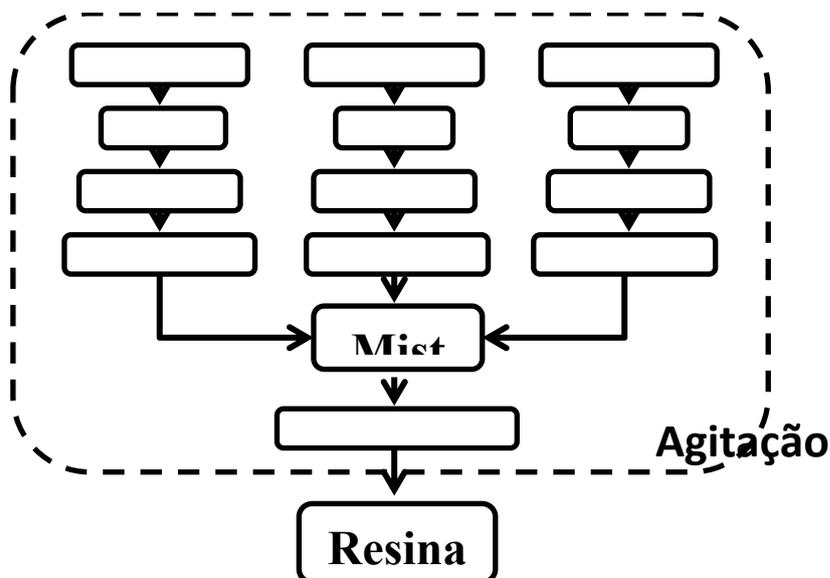


Figura 4.1 - Fluxograma de preparação das amostras de CaYAl_3O_7 pura e dopadas.

Após a homogeneização os sais metálicos (SM) são dissolvidos durante este processo e ocorre a formação do quelato dos íons metálicos. Por fim é adicionado o Etileno Glicol (EG)

com uma razão 3:2 (EG:SM). As soluções são misturadas e mantidas em agitação à temperatura de 110°C até a formação de uma resina branca.

As amostras dopadas foram feitas seguindo o mesmo fluxograma adicionando o dopante na solução com Y. Para que a dopagem fosse de forma substitucional foi reduzida estequiometricamente a quantidade de nitrato de Y pelo dopante que se desejava. O nitrato de Y foi escolhido pelo fato do íon ter semelhança de carga e raio iônico o que pode facilitar a substituição do dopante no sítio. A inclusão dos dopantes ocorreu na etapa de formação do citrato de Y.

Análises térmicas

Análises térmicas é o nome dado ao conjunto de técnicas que permite medir a mudança de uma propriedade física ou química em um determinado material em função do tempo ou da temperatura [32]. Estas análises permitem o melhor entendimento dos eventos que ocorrem para a formação do material. Neste trabalho foram utilizadas as análises térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e a termogravimétrica diferencial para determinar a melhor rota para a produção do CYAM.

A termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou temperatura [32]. A TG é importante para avaliarmos e identificarmos os processos de decomposição e cristalização determinando as temperaturas e a quantidade de material envolvida. Para facilitar essa visualização em geral normalizamos a variação de massa em termos da porcentagem de material em relação a massa inicial.

Na análise térmica diferencial (DTA) mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte [32] quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura (aquecimento ou resfriamento). As mudanças de temperatura da amostra que ocorrem devido a variação de entalpia (exotérmicas ou endotérmicas) decorrente de reações de redução ou oxidação, decomposição, cristalização, transições de fase, entre outras [32]. Na curva de DTA vales são reconhecidos como reações endotérmicas enquanto picos são exotérmicos.

As medidas de DTA/TG foram realizadas simultaneamente com os pós pré-calcinados nas temperaturas de 100 °C/2^oh. A função da pré-calcinação para a primeira temperatura era a secagem do gel retirando boa parte da água presente na amostra facilitando a interpretação das curvas de DTA e TG na fase de cristalização. As análises permitem determinar de forma mais coerente os processos que ocorrem desde a amostra na fase de resina até a formação de material inorgânico que neste caso espera-se que sejam óxidos. Elas também permitem estimar o intervalo de temperaturas para testes na fase de calcinação do material. Esse processo foi realizado no equipamento SDT 2960 da TA Instruments em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Difratometria de Raios X

A difratometria de raios-X(DRX) é uma poderosa técnica experimental que permite a determinação de características estruturais de um sólido cristalino [33]. A difração depende tanto do comprimento de onda incidente quanto da estrutura cristalina. Quando a onda com comprimento a faixa dos raios-X (acima de 5000 Å) incide na amostra ela é espalhada elasticamente pelos átomos presentes no cristal [34]. Cada um dos picos de difração é encontrado quando existe a interferência construtiva das ondas difratadas por diferentes planos.

A descrição do fenômeno de difração é feita pela Lei de Bragg partindo do pressuposto que as ondas são refletidas specularmente pelos planos paralelos do cristal, como mostrado na Figura 4.2.

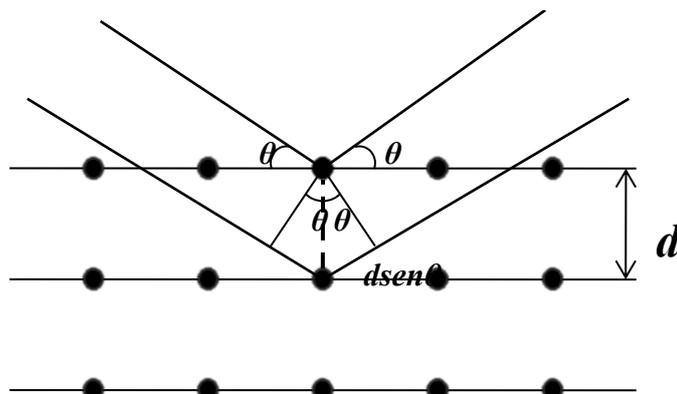


Figura 4.2 - Esquema da difração de raios X por planos cristalinos, segundo a lei de Bragg.

Para que a interferência seja construtiva é necessário que a diferença entre os caminhos percorridos seja igual a um número inteiro do comprimento de onda incidente $\Delta = n\lambda$. A

diferença de caminho entre os raios é $\Delta=2d\text{sen}\theta$, onde θ é o ângulo de incidência, d é a distância entre os planos da rede cristalina, logo:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad 4.1$$

As medidas de difração das amostras em pó calcinadas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do MultiLab-UFS utilizando o aparelho Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, no modo de varredura contínua usando a radiação Cu $K\alpha$ para a amostra pura e Co $K\alpha$ para as dopadas com terras raras. Todas as medidas foram realizadas operando os tubos no regime 40kV/40mA em temperatura ambiente dentro do intervalo de 2θ de 10° a 80° . Os padrões para comparação foram buscados no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), disponível para acesso on-line via Portal da Pesquisa [35], assinado pela CAPES. Foram gerados dois padrões, um para a fonte de Cu e outro para a de Co, utilizando a ficha cristalográfica ICSD 09438 [23] referente a fase CYAM. Esta rotina foi aplicada aos padrões de eventuais fases adicionais.

Microscopia Eletrônica por varredura (MEV)

As técnicas de microscopia eletrônica são comumente utilizadas para obter informações sobre a microestrutura de um sólido, possibilitando a visualizações não acessíveis ao olho humano ou através de microscopia óptica [36]. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico é similar ao do microscópio óptico, assim como uma luz é focalizada por lentes ópticas até iluminar uma determinada amostra um feixe de elétrons pode ser focalizado por um conjunto de lentes eletromagnéticas em um ponto na amostra [37].

Existem dois tipos de microscopia eletrônica, a microscopia eletrônica por transmissão (MET) e a por varredura (MEV). A fonte de elétrons pode ser via emissão termoiónica de um filamento de tungstênio ou a emissão por campo (FEG), que é mais usada para equipamentos de alta resolução. Os elétrons são acelerados a uma tensão que varia entre 1 kV e 30 kV para microscopia por varredura e entre 100 kV e 300 kV na microscopia por transmissão. Lentes magnéticas colimam o feixe na amostra até diâmetros de nanômetros [36]. Os elétrons interagem com a amostra produzindo vários fenômenos. A diferença entre as técnicas de microscopia está em qual destes fenômenos é detectado. Para a microscopia por varredura usam-se os elétrons retroespalhados (espalhados elasticamente) e os elétrons secundários

(espalhados inelasticamente). Estes fenômenos ocorrem na superfície da amostra permitindo assim aferir características da formação externa da amostra e sua microestrutura.

O MEV foi utilizado neste trabalho com o objetivo de verificar a morfologia das partículas produzidas através da rota Pechini. As amostras analisadas foram preparadas em suspensão de álcool isopropílico e depositadas na superfície polida de um disco de grafite usado como porta amostra. A suspensão foi preparada diluindo 30 mg do material em 15 ml de álcool isopropil e agitando em um ultrassom de ponta por 5 minutos. A suspensão foi gotejada com o auxílio de um micropipetador comercial. O aparelho utilizado para as imagens de MEV foi o um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-7500F, que possui magnificação de 25 a um milhão de vezes, instalado no Centro Multiusuário de Nanomateriais (CMNano) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Medidas ópticas

A caracterização óptica do material se deu através da obtenção dos espectros de emissão e excitação utilizando diferentes fontes de excitação. Isto permitiu construir espectros que variavam do visível a região de ultravioleta de vácuo, ou seja, foi possível promover elétrons para os estados eletrônicos ligados a defeitos na matriz bem como a promoção direta dos níveis de energia do topo da banda de condução para os estados da banda de valência. Dessa forma foi possível caracterizar a estrutura de bandas do material e propor modelos que permitem explicar os fenômenos luminescentes no CYAM. Foram realizadas também medidas do espectro radioluminescente(RL) para as amostras dopadas e não dopadas. As amostras dopadas com Ce^{3+} e não dopadas foram caracterizadas por medidas de tempo de vida.

4.1.1 Medidas ópticas na região Vis-UV

Os espectros obtidos nas faixas de energia do visível até o UV são de grande interesse porque a maior parte das aplicações dos materiais luminescentes ocorre quando eles são excitados nesta região. As medidas realizadas nessa faixa foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro ISS PC1(Figura 4.3), com lâmpada de Xenônio de 300 W e um monocromador de excitação operando entre 200 a 800 nm com resolução espectral de 8 nm. O espectrofluorímetro é equipado com um monocromador ORIEL no canal de emissão com resolução de 4 nm que foi utilizado para obter o espectro de excitação do material. O

monocromador é acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. O espectro é obtido fixando o comprimento de onda de emissão no monocromador e varrendo o comprimento de onda de excitação. Para evitar a contaminação por harmônicos da lâmpada filtros passa baixa foram utilizados.

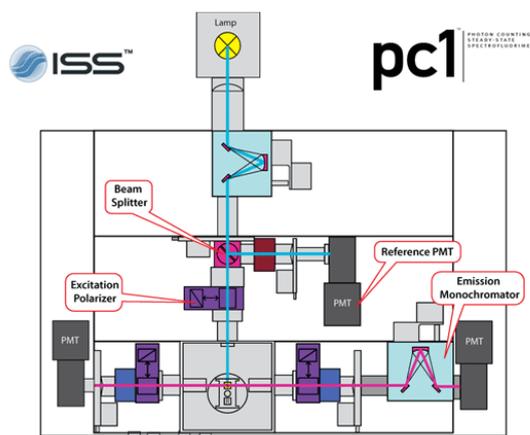


Figura 4.3 – Esquemático do espectrofluorímetro ISS PC1 (figura retirada do site da empresa ISS Instruments [38]).

4.1.2 Medidas ópticas na região UV-VUV

As medidas ópticas na região Ultravioleta e Ultravioleta de Vácuo (UV-VUV) foram realizadas utilizando o suporte experimental da linha de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (propostas TGM#13493, TGM#15218, TGM#17070, TGM#18991, TGM#20150249. Para que se possa obter um espectro de boa qualidade nessa faixa de excitação é necessária uma fonte de excitação intensa e ajustável. A radiação síncrotron preenche esse requisito.

A radiação Síncrotron é emitida quando cargas em velocidades relativísticas (tipicamente elétrons) descrevem trajetórias fechadas e possui características importantes como emissão focalizada, espectro de emissão contínuo e radiação de alta intensidade. [39]. Para produzir radiação Síncrotron inicialmente elétrons gerados em geral por efeito termiônico são acelerados usando um acelerador linear (LINAC) e injetados em um *booster* que produz uma aceleração primária até a injeção no anel de armazenamento. O anel de armazenamento é mantido em alto vácuo para evitar que os elétrons sejam espalhados para fora de uma órbita estável.

A produção da radiação síncrotron de dipolo ocorre quando os elétrons são defletidos de sua trajetória retilínea por dipolos magnéticos. A radiação Síncrotron é emitida dentro do dipolo na direção tangencial a curvatura da trajetória dos elétrons na forma de um cone estreito. Linhas de luz são postas tangencialmente para aproveitar a radiação para as experiências. A energia perdida durante o processo pode ser significativa, para compensar essa perda um campo elétrico acelerador na cavidade de radiofrequência repõe a energia [39,40].

A primeira fonte de luz Síncrotron brasileira começou a ser projetada em 1983 entrando em operação em 1997. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron é uma instituição aberta, multidisciplinar e de multiusuários vinculada ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) sendo operado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLus) localizado na cidade de Campinas/SP. O anel de armazenamento atual (UVX) do LNLS opera com uma corrente máxima de 300 mA e com uma energia de 1.37 eV e 14 linhas de Luz [41].

A radiação síncrotron tem um padrão espectral específico: um feixe branco contínuo para o caso da radiação emitida pelos dipolos magnéticos, e no caso de inserção de dispositivos como onduladores uma radiação fundamental com uma série de picos harmônicos [42]. Isto acaba sendo um problema quando grades de difração são utilizadas para monocrotizar a radiação vinda dos dipolos magnéticos [42,43]. Para linhas de luz que operam na região de UV-VUV a contaminação do sinal pelo harmônico da linha pode chegar a 20% e em alguns experimentos o sinal gerado pelos harmônicos pode ser comparável ao sinal gerado pela radiação fundamental [43]. Para solucionar este problema foram utilizados um filtro de Quartzo (200 μm de espessura), para a região entre 4.5 e 8,0 eV, e um filtro de MgF_2 (200 μm de espessura), para a região entre 5.7 e 11,00 eV, permitindo assim uma boa sobreposição entre as regiões medidas [44].

O maior problema para obtenção de espectros nessa região é que grande parte dos materiais e gases absorve nesta região, ou seja, para obter medidas de boa qualidade é fundamental que a amostra esteja em vácuo. As medidas foram realizadas em condições de ultra-vácuo (abaixo de 10^{-7} torr) e em temperatura ambiente [44]. Os espectros de emissão foram obtidos excitando a amostra com uma fonte monoenergética (com resolução energética, $E/\Delta E$, de 500) enquanto a emissão era coletada por uma fibra óptica (1 mm de diâmetro interno) acoplada a câmara de vácuo através de um passador para vácuo construído com esse propósito. A fibra foi conectada a um espectrômetro Ocean Optics QE65000 que coletou as emissões na

região UV-Vis (200-900 nm) para cada energia de excitação no intervalo de 4.5 a 11.5 eV com passo de 0.05 eV para todas as amostras. Além dos filtros sólidos entre a amostra e a fonte de luz (dipolo do anel de armazenamento) existem 3 espelhos focalizadores (revestidos de Au) e a grade de difração toroidal (revestida de Pt) operando a baixos ângulos [44].

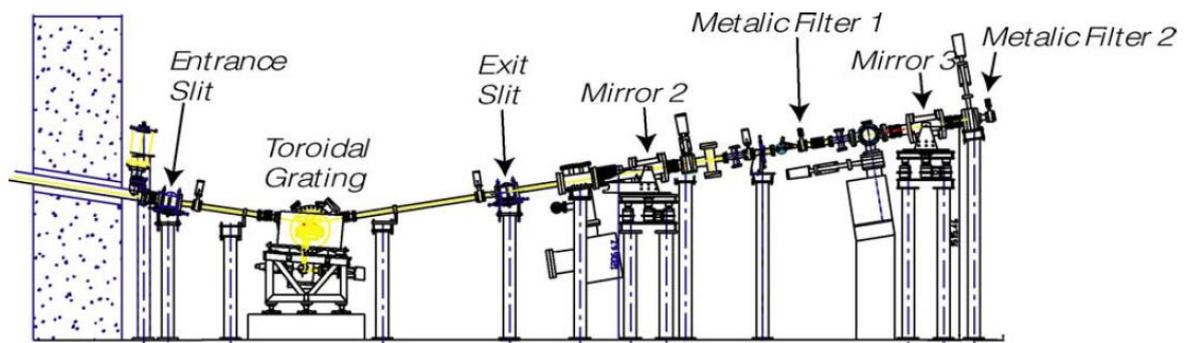


Figura 4.4 - Esquemático da linha TGM sem a câmara de amostras extraído de Carvaso Filho et. al. [43].

As cavidades de radiofrequência e outros dispositivos não conseguem repor toda a energia perdida no anel de armazenamento durante o experimento, sendo necessária a reinjeção do feixe após algumas horas. Além disso, a fonte de excitação não tem intensidade linear nessa região, não sendo possível comparar espectros em termos da intensidade. Para corrigir estas contribuições os espectros foram normalizados primeiro pela corrente do anel no momento da medida e depois pela absorção de uma folha de Al padrão [45] medida via *Total Electron Yield* (TEY) na mesma posição da amostra. A correção foi realizada energia por energia para que possibilitasse a construção de gráficos 3D que mostram a intensidade da emissão em função da energia de excitação e da energia da emissão. A TEY foi medida utilizando um eletrômetro Keithley 6514.

Para considerar o TEY proporcional à absorção, partiu-se do pressuposto de que não existe transmissão (isso é garantido pelo fato das amostras e do porta-amostra metálico serem opacos) e que a amostra ao absorver os fótons geram elétrons que são ejetados da superfície do material. A corrente de reposição das cargas emitidas é então registrada pelo eletrômetro que conecta o sistema amostra - porta amostra metálico ao fio terra. Portanto, a variação da corrente devido a estes fotoelétrons é então proporcional a absorção da amostra. A Figura 4.5 mostra a imagem da câmara de experimentos com as amostras em seu interior.



Figura 4.5 - Câmara de amostras da Linha TGM no LNLS

4.1.3 Radioluminescência

Seguindo os estudos ópticos foram medidos os espectros de emissão radioluminescentes(RL). Como visto na seção 0, a radioluminescência refere-se à emissão de luz quando a amostra é excitada a partir de uma fonte de radiação ionizante. Durante a excitação um grande número de pares elétron-buraco são criados passando por diversos processos de transferência de energia até se recombinarem emitindo luz. A radioluminescência utiliza radiações de alta energia que podem excitar os elétrons das camadas mais internas, conhecidos com elétrons de caroço. Esta alta energia pode também provocar defeitos no material criando níveis dentro do “bandgap” que podem capturar portadores de carga [20,21].

As medidas de radioluminescência para as amostras não dopadas foram realizadas utilizando fonte policromática de Raios X do difratômetro PANanalytical X’Pert PRO system, pertencente ao Laboratório de Processamento e Caracterização dos Metais (proposta DRXP #19691) do LNNano, e na linha de estrutura fina de raio-X, XAFS1 [46] (tempo extra) pertencente ao LNLS. Em ambos os casos, espectros foram coletados usando uma fibra óptica conectada a um espectrômetro Ocean Optics QE65000 gentilmente cedido pelos responsáveis da linha TGM. Para as medidas de radioluminescência das amostras dopadas foi utilizada a fonte policromática de Raios X do difratômetro da Rigaku Ultima+2000PC, tubo de Co, operando com 40 kV e 40mA, com uma taxa de dose de radiação de 3,13 mGy/s e ângulo fixo de incidência do feixe de radiação de 80° com a amostra. Uma fibra óptica ajustada para uma

posição próxima a amostra e acoplada a um espectrômetro HR 2000 da Ocean Optics foi usada, possibilitando a captura dos espectros de emissão. Ambas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e o software SpectraSuite foi utilizado para a leitura e conversão do sinal elétrico gerado pelo espectrômetro possibilitando a análise dos espectros de emissão em um computador.

4.1.4 Tempo de vida

As medidas de tempo de vida foram realizadas para as amostras CYAM e CYAM:Ce³⁺ utilizando o sistema do espectrofluorímetro ISS Chronos-BH. Neste sistema LED's de 265 nm e 345 nm (200 kHz e potência de 30–70 mW) com largura de pulso entre 80–100 ps foram acoplados para excitar as amostras. As emissões foram monitoradas nos comprimentos de onda selecionados pelo monocromador com resolução de 4 nm. O sinal foi detectado em 60° por uma fotomultiplicadora PMC-100-4 Becker & Hickl GmbH que possui resolução de 70ps.

As medidas do tempo de vida para a radioluminescência integral para o CYAM foram realizadas na linha SXS (Soft X-Ray Spectroscopy) no modo single-bunch, no qual pulsos de radiação Síncrotron são emitidos, no LNLS [47] (propostas SXS#10915 e SXS#11857). Neste modo, pulsos de raios-x com largura de ~100 ps foram emitidos em períodos repetição de ~311ns, que é o tempo de revolução de um único pacote no anel de armazenamento do LNLS. A luminescência integral emitida pelo material foi coletada por uma fibra óptica acoplada a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 PMT operando com tensão de -1100 V. O sinal alimentou um dos canais do osciloscópio LeCroy Z WavePro 7 Zi-A. Um segundo sinal gerado pela eletrônica do anel de armazenamento e sincronizado com os pulsos de elétrons sinal foi captado no segundo canal do osciloscópio. Com esta configuração fomos capazes de detectar sinais com uma resolução de 8ns. Este tempo foi determinado principalmente pelo tempo de resposta da eletrônica da fotomultiplicadora. A energia de excitação usada nas medidas foi próximo a borda K do Ca (4056 eV).

5 Resultados e Discussões

Análises térmicas

A Figura 5.1 mostra os resultados das medidas da análise térmica diferencial (*Differential thermal analysis* – DTA) e Termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* -TG) realizadas com a amostra pré-calcinada a 100°C/2h.

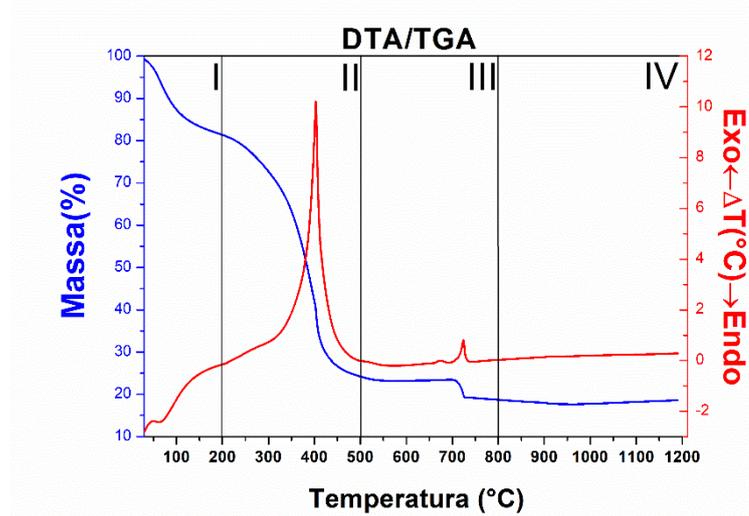


Figura 5.1 – DTA/TG da amostra pré-calcinada a 100°C/2h realizadas em atmosfera de ar comprimido.

Os eventos térmicos mostrados pelas curvas de DTA/TG da amostra pré-calcinada podem ser divididos em quatro etapas. Na primeira etapa, da temperatura ambiente até 200°C, temos uma perda de aproximadamente 20% da massa acompanhada da variação exotérmica. Este evento está relacionado desidratação e perda de água adsorvida [19,48]. Na segunda etapa, de 200°C até 600°C, o material perde por volta de 55% da massa e ao mesmo tempo o DTA mostra um pico exotérmico intenso. Este evento é bastante relatado na literatura e está relacionado à quebra das cadeias poliméricas formadas durante o processo de produção da amostra e eliminação de boa parte do material orgânico [19]. Na terceira etapa ocorre uma perda entre 5% e 7% da massa acompanhada de outro evento exotérmico que pode indicar a eliminação de compostos orgânicos ainda presente no material. Devido à grande perda de massa nas etapas anteriores a quarta etapa não pode ser visualizada na Figura 4.1.

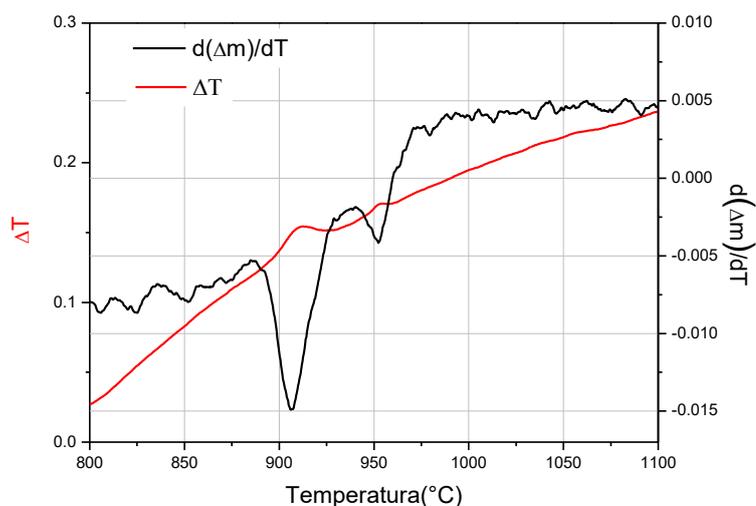


Figura 5.2 – Região ampliada das medidas de DTA e da diferencial termogravimétrica (DTG) do CYAM

Figura 5.2 mostra em detalhes os eventos térmicos presentes na etapa 4 e a curva da derivada da curva TG (DTG) nesta etapa. A intenção é obter uma melhor visualização sobre os eventos térmicos relacionados à quarta etapa. Dois eventos exotérmicos associados a duas perdas de massa podem ser vistos. Após estes eventos a amostra ganha massa continuamente até o final da medida. Esses eventos estão relacionados à cristalização processos típicos de cristalização e podem estar associados a formação da fase desejada do CYAM.

Difratometria de Raios-X

Com os dados das análises térmicas foi possível estimar a temperatura de produção do CYAM para esta rota entre 900°C e 1000°C. Escolhemos as temperaturas de 800°C (antes do evento de cristalização), 900°C e 1000°C (na região onde ocorrem os eventos de cristalização) com rampa de 10°C/min e um tempo de patamar de 4 horas para a amostra. Os resultados de difratometria de raios-X (DRX) para a amostra não-dopada são mostradas na Figura 5.3. Como esperado a amostra calcinada a 800°C não mostrou a formação da fase desejada e sim a formação de uma banda amorfa acompanhada por picos do óxido de ítrio (Y_2O_3), que é um dos óxidos precursores [49]. Alguns picos com baixa intensidade relacionados à fase do CYAM são encontrados. Dois fatores são importantes para a formação de um material cristalino, a temperatura e o tempo do tratamento térmico. Para o padrão obtido da amostra calcinada a 800°C se esperava a formação apenas dos óxidos de partida, entretanto o tempo de tratamento

térmico prolongado está contribuindo para a cristalização do CYAM. A presença de Y_2O_3 mostra que a formação do material começa com fases intermediárias ao CYAM. Com acréscimo de temperatura a fase de Y_2O_3 decresce gradualmente se transformando na fase de CYAM. Este processo pode ser visto mais nitidamente se observamos o difratograma da amostra preparada a $900^\circ C/4h$, que mostra a fase majoritária do CYAM acompanhada por um pico de alguma fase intermediária. A fase única foi obtida quando a amostra foi calcinada a $1000^\circ C/4h$.

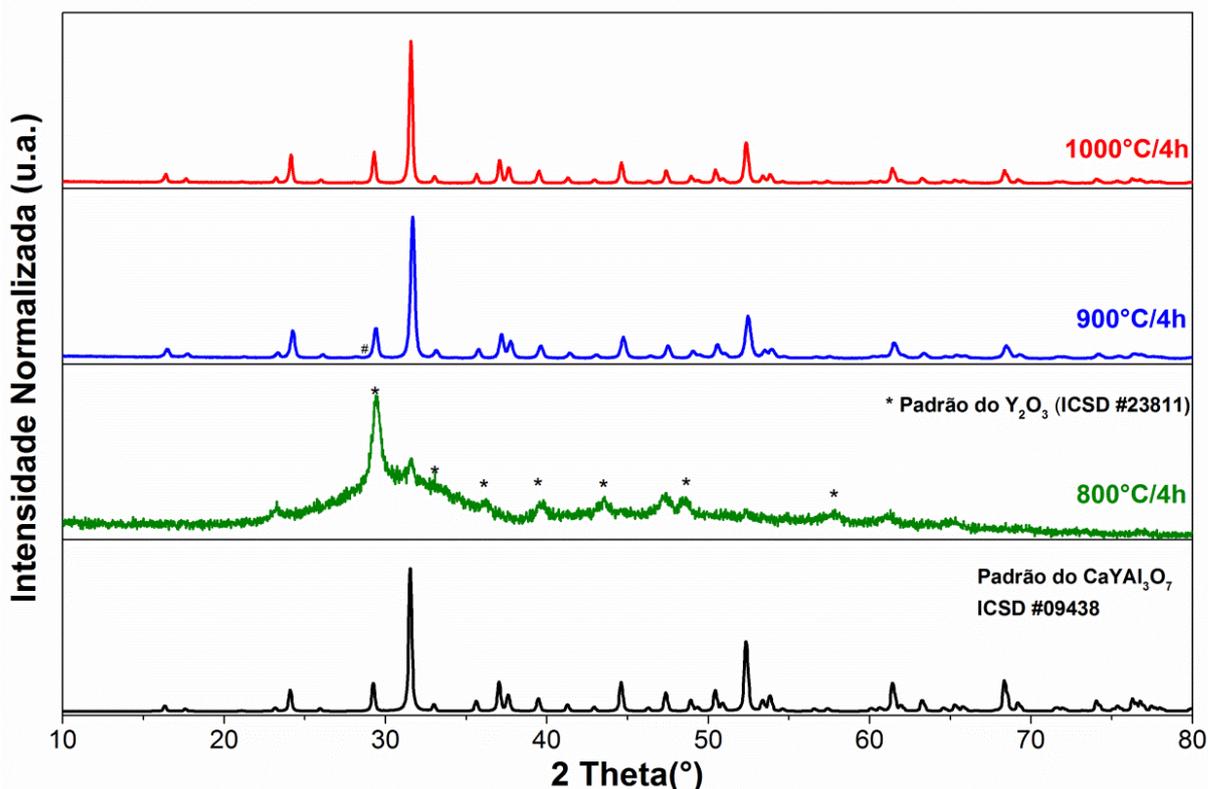


Figura 5.3 - Difratograma das amostras calcinadas a $800^\circ C/4h$, $900^\circ C/4h$ e $1000^\circ C/4h$. Os difratogramas foram comparados com os padrões do $CaYAl_3O_7$ (ICSD #09438) [23] e Y_2O_3 (ICSD #23811) [50]. (#) - pico relacionado a uma fase extra não identificada.

Para as amostras dopadas foi utilizado o mesmo procedimento no qual se obteve a fase única para a amostra não-dopada. Após o tratamento térmico as amostras foram homogenizadas e foram realizadas medidas de DRX para constatar a formação da fase desejada. A

Figura 5.4 mostra os padrões obtidos para todas as amostras dopadas. Nenhuma das amostras apresentou a formação de fases cristalinas adicionais dos óxidos terra raras correspondentes. Isto demonstra que o dopante foi completamente incorporado na matriz do CYAM ou a segregação está abaixo do limite de detecção do equipamento.

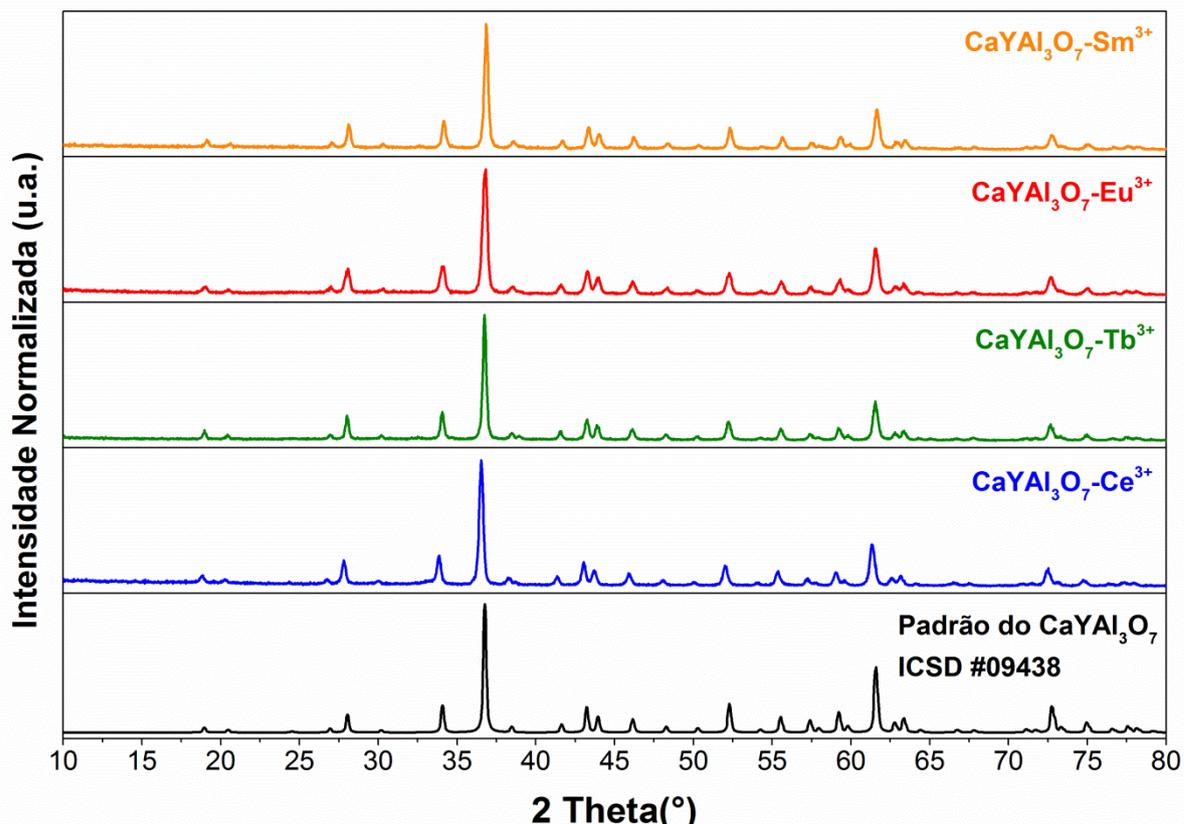
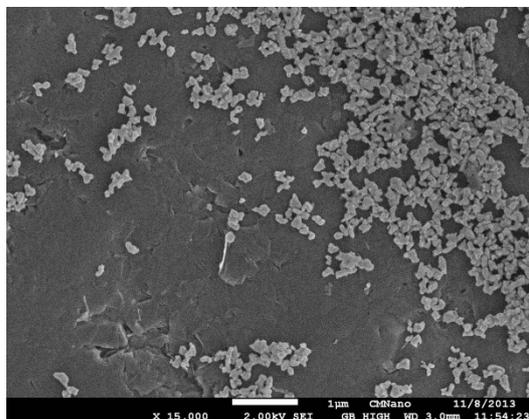


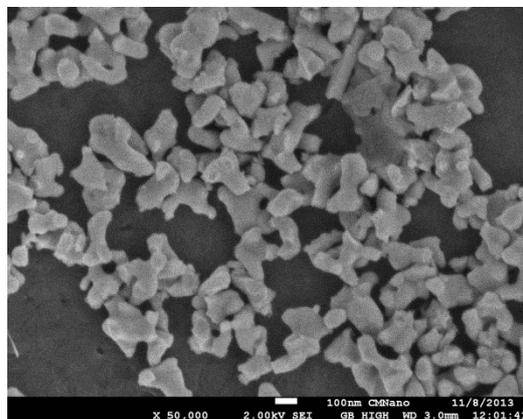
Figura 5.4 - Difratoograma das amostras dopadas calcinadas a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$. Os difratogramas foram comparados com o padrão do CaYAl_3O_7 (ICSD #09438) [23].

Microscopia eletrônica de Varredura

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas com o objetivo de estudar a morfologia das partículas das amostras produzidas e verificar a influência do tempo de calcinação. A Figura 5.5 mostra as imagens obtidas por MEV para a amostra de CYAM calcinada a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$.



(a)



(b)

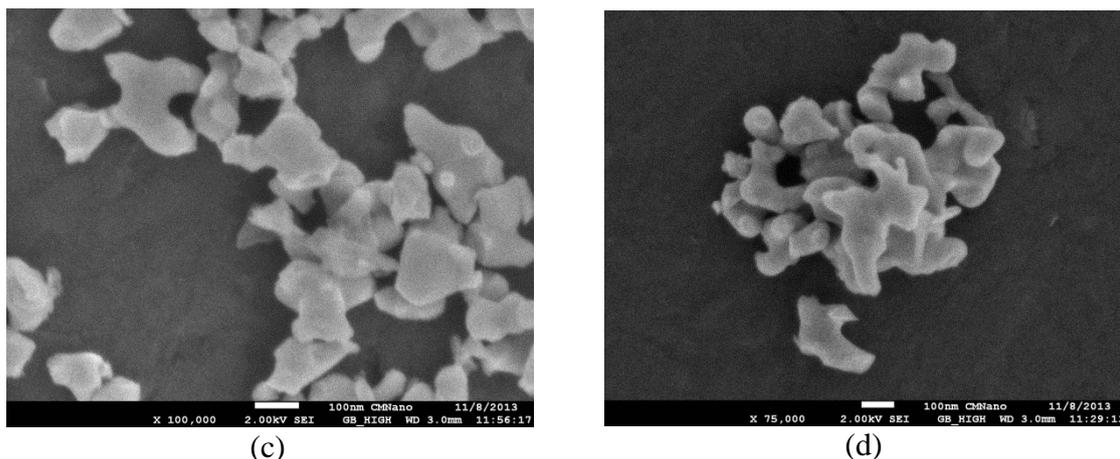


Figura 5.5 – Micrografias obtidas por MEV da amostra do CaYA_3O_7 produzido a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$. (a) mostra a morfologia geral das partículas; (b) mostra com maior magnitude as partículas da Figura 5.5(a); (c) e (d) mostra em mais detalhes a forma das partículas em diferentes regiões.

Podemos observar nessa amostra um conjunto de partículas sem forma definida e com tamanhos variados. As partículas das amostras produzidas via síntese por combustão tem apresentado morfologia do tipo placa [7] enquanto para as amostras produzidas via sol-gel convencional as partículas têm apresentado formação microestruturada do tipo grão de arroz [24]. Isto já era esperado porque a forma como se dá o processo de formação das partículas é diferente. A formação de partículas não uniformes e com tamanhos diferentes está relacionada ao efeito de coalescência. Este efeito é mais evidente quando a amostra passa por longos tratamentos térmicos com alta temperatura. Entretanto, existem fortes evidências que outros fatores interferem diretamente na morfologia da partícula produzida via o método Pechini, como a proporção do agente quelante e polimerizante que são utilizados durante a produção do polímero [14]. Além disso, o pH da solução não foi controlado e já foi mostrado que este fator é importante para o controle da morfologia da partícula [19]. Como o objetivo deste trabalho era encontrar uma rota para produção do CYAM, o controle de sua morfologia não foi levado em consideração. Trabalhos futuros com controle de pH e modificação da proporção dos agentes quelante e polimerizante poderão ser úteis para responder esta questão. Um estudo sobre a temperatura e tempo de calcinação também deverão ser avaliados.

Seguindo o estudo morfológico do CYAM foram consideradas duas distâncias nas imagens de MEV, D_{\max} e D_{\min} , para o cálculo do tamanho médio das partículas devido ao formato irregular das partículas produzidas. Foram selecionadas ~150 partículas bem isoladas utilizando três imagens de microscopia de varredura capturadas em diferentes regiões das amostras. As frequências de distribuição das distâncias D_{\max} e D_{\min} são mostradas na Figura 5.6.

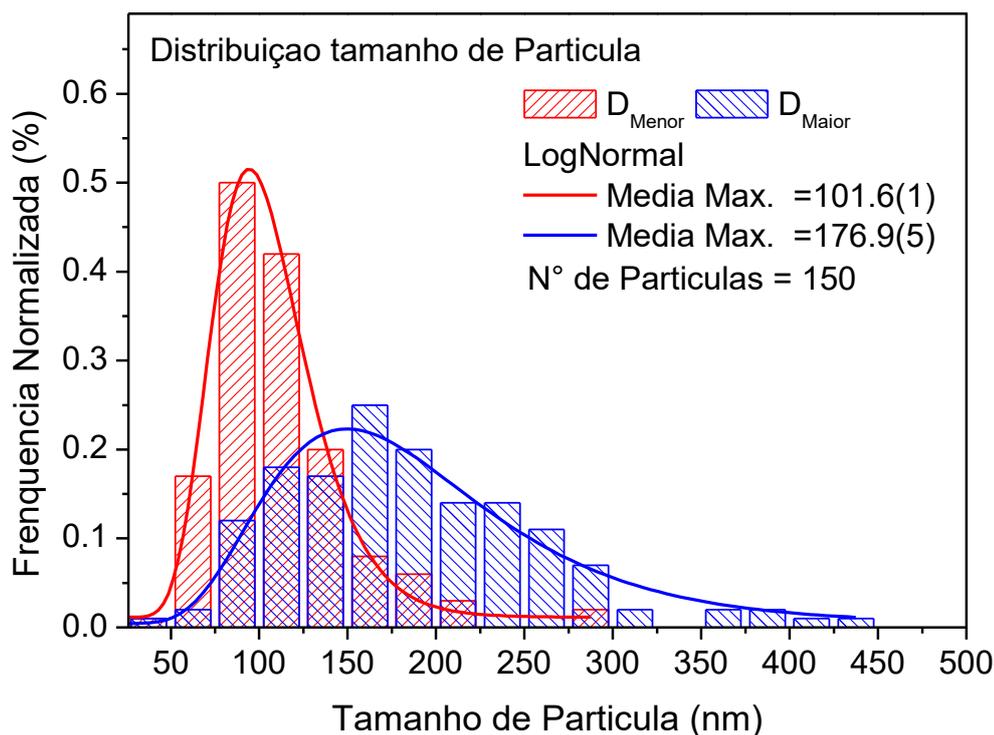


Figura 5.6 - Distribuição do tamanho de partícula para o CYAM.

Os resultados podem ser bem descritos pela distribuição tipo Log-normal que é representada pela equação 5.1:

$$D(X) = I_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi} WX} \exp\left(\frac{-\ln\left(\frac{X}{X_c}\right)^2}{2W^2}\right) \quad 5.1$$

Onde X_c representa o tamanho médio e W a dispersão [51]. Os tamanhos médios obtidos após o ajuste foram $D_{\max} = 176,9$ nm e $D_{\min} = 101,0$ nm e os W forma iguais a 0,41 e 0,27, respectivamente. Estes dados mostram que as amostras produzidas nesta tese tem tamanho submicrométrico. O tamanho e a morfologia da partícula podem interferir diretamente nas propriedades luminescentes do material.

Medidas ópticas

Nesta secção serão apresentados os resultados das medidas ópticas para as amostras dopadas e não dopadas com íons terra raras. As técnicas e metodologias usadas para obtenção

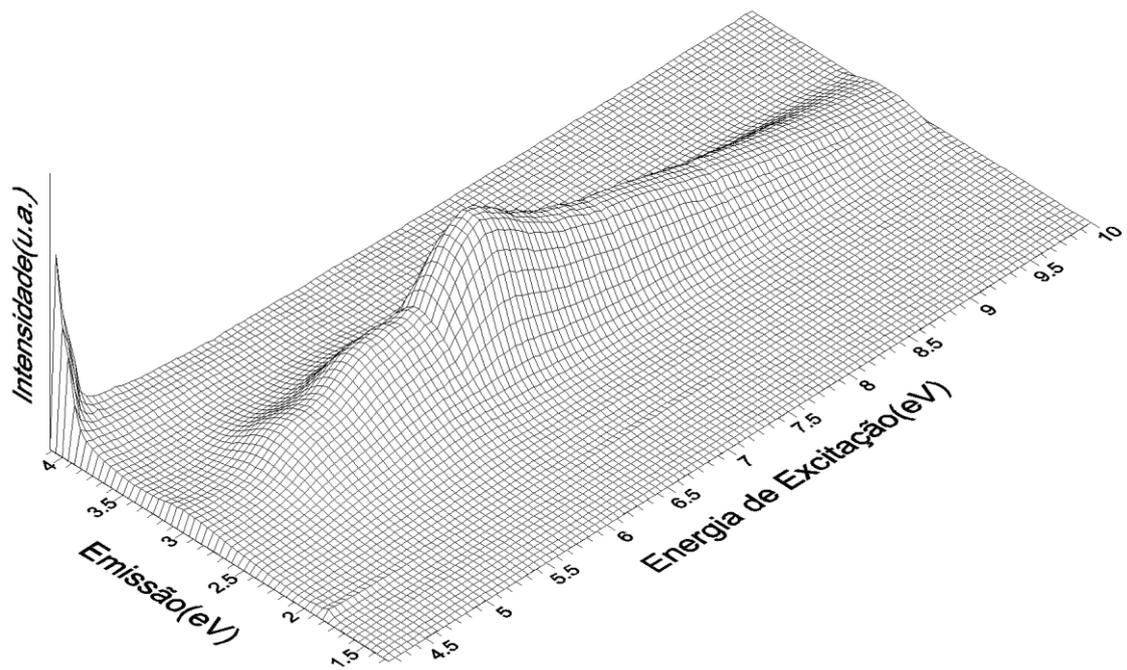
dos espectros de radioluminescência e fotoluminescência estão descritos na secção 0 desta tese. Para todas as amostras foi construído um gráfico de emissão *versus* excitação *versus* intensidade PL. Isto foi possível por conta do arranjo experimental da Linha TGM no LNLS que permite medir simultaneamente o espectro de emissão entre 1,30 e 3,50 eV para cada excitação entre 4,50 e 11,00 eV, com passo de 0,05 eV. A construção desses gráficos possibilitou visualizar de forma mais aprimorada o comportamento das emissões sob diferentes excitações.

5.1.1 CYAM

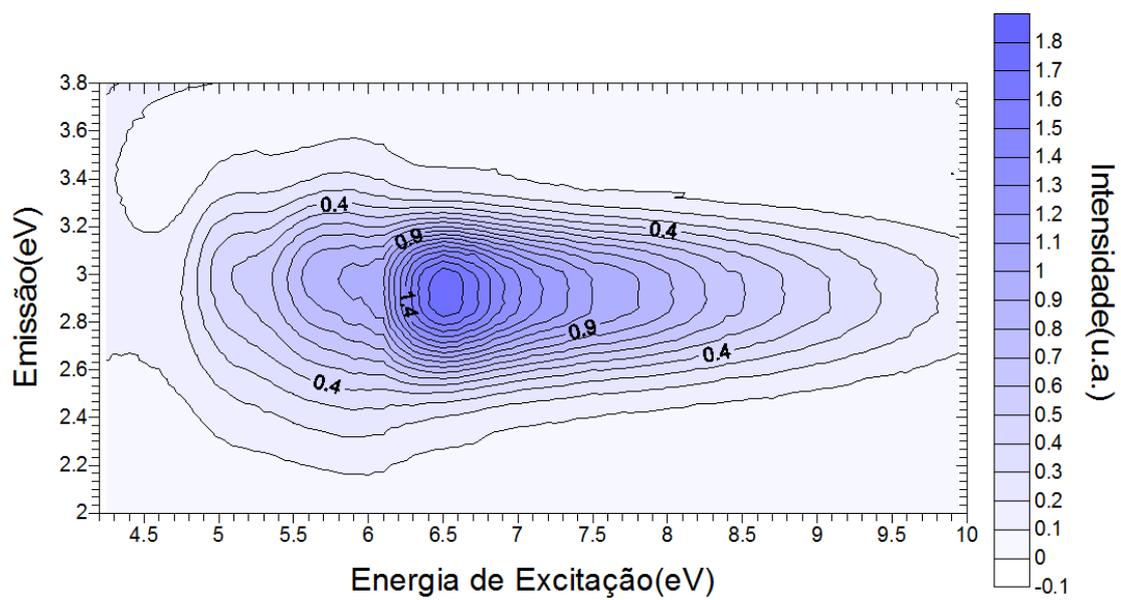
A Figura 5.7 mostra o espectro da intensidade PL *versus* a energia de emissão e de excitação para a amostra de CYAM não dopada. Nela pode-se ver uma banda de emissão principal centrada em torno de 2,9 eV se estendendo por praticamente todo espectro de excitação e com máximo próximo de 6,5 eV. Vale ressaltar que até o presente trabalho não havia relatos na literatura de qualquer emissão intrínseca do CYAM.

Um gráfico de curvas de nível foi confeccionado na região entre 2,0 e 3,8 eV para visualizar de forma mais detalhada o comportamento da emissão sob diferentes excitações (Figura 5.7(b)). Neste gráfico nitidamente a partir de ~ 6,5 eV a banda de emissão muda não apenas a sua intensidade, mas também a sua forma. Isto é um indício que existem mais de um centro luminescente emitindo e, portanto, a banda de emissão principal pode ser composta por uma sobreposição de bandas de emissão.

Além da banda de emissão principal, localizada entre 2,5 a 3,5 eV, existem ao menos dois outros grupos de emissão na região de menor energia, de 1,5 a 1,9 eV, e outra na região de maior energia, por volta de 4,4 eV. A Figura 5.7(a) não mostra claramente essas bandas devido a baixa intensidade delas em relação a banda principal. Dois gráficos de curvas de nível foram confeccionados nas regiões entre 1,3 até 2,0 eV e 3,5 até 5,0 eV. A banda de emissão localizada em torno de 1,85 eV (670 nm) mostra um máximo quando a energia de excitação está no intervalo de 6,5 a 7,0 eV. De forma similar a banda de emissão em 4,40 eV possui claramente um máximo entre 6,4 e 6,5 eV. A banda de emissão em 1,56 eV, entretanto, tem um máximo por volta de 5,0 eV revelando que esta banda pode não ser originada do mesmo mecanismo que as outras duas bandas.



(a)



(b)

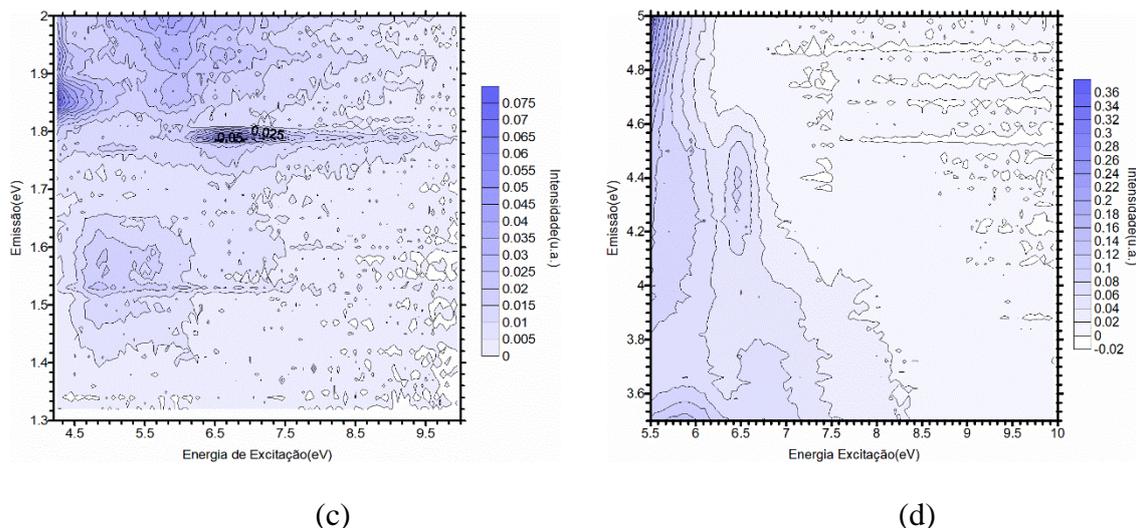


Figura 5.7 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão. (b, c e d) Contorno detalhado das intensidades de fotoluminescência com emissões entre 2,0 e 3,8 eV (b), 1,3 e 2,0 eV (c) 3,5 a 5,0 eV (d).

Os gráficos de contorno indicam que existem ao menos quatro máximos locais na excitação, em torno de 4,7, 5,8, 6,5 e 7,6 eV, cujo espectro de emissão é mostrado de forma separada na Figura 5.8. Somando-se a eles é apresentado também o espectro de emissão obtido sob excitação de 6,8 eV por motivos que esclareceremos posteriormente no texto. Está claro que todas essas emissões são compostas por mais de uma emissão, como foi sugerido anteriormente, logo é imprescindível realizar a decomposição destas bandas para poder identificar quais são as bandas de emissão. Este ajuste foi feito considerando a banda de emissão como uma função gaussiana e o espectro de emissão como uma somatória das diversas funções. Os dados do ajuste estão disponíveis na Tabela 5.1 enquanto a respectivas bandas e as curvas ajustadas podem ser visualizados na Figura 5.8.

A banda principal pode ser decomposta em três outras bandas centradas em 2,57 (477 nm), 2,94 (422 nm) e 3,23eV (384 nm). As bandas de emissão com baixa intensidade e localizadas na região de menor energia foram localizadas em 1,85 eV (670 nm) e 1,56 eV (794 nm), as localizadas na região de maior energia estão centradas em torno de 4,40 eV (279 nm). Uma análise similar foi feita para as energias de excitação de 4,60 até 10,00 eV. As posições das bandas não se alteraram muito, variando no máximo de $\pm 0,03$ eV, enquanto a largura a meia altura dos picos mostrou uma flutuação dependente da banda. Por exemplo, para a banda em 2,57 eV a variação ocorreu na faixa entre 0,27 e 0,37 eV, enquanto para a banda em 2,94 eV a variação foi de 0,21 a 0,23 eV. Na faixa de excitação entre 4,70 eV e 6,80 eV uma outra banda, localizada em torno de 4,14 eV, pode ser identificada. Vale ressaltar que na

região abaixo de 6,00 eV é difícil quantificar a intensidade desta banda já que a intensidade do espalhamento da luz incidente é bastante grande, portanto, o isolamento desta banda pode ser ambíguo e provocar erros na interpretação dos resultados.

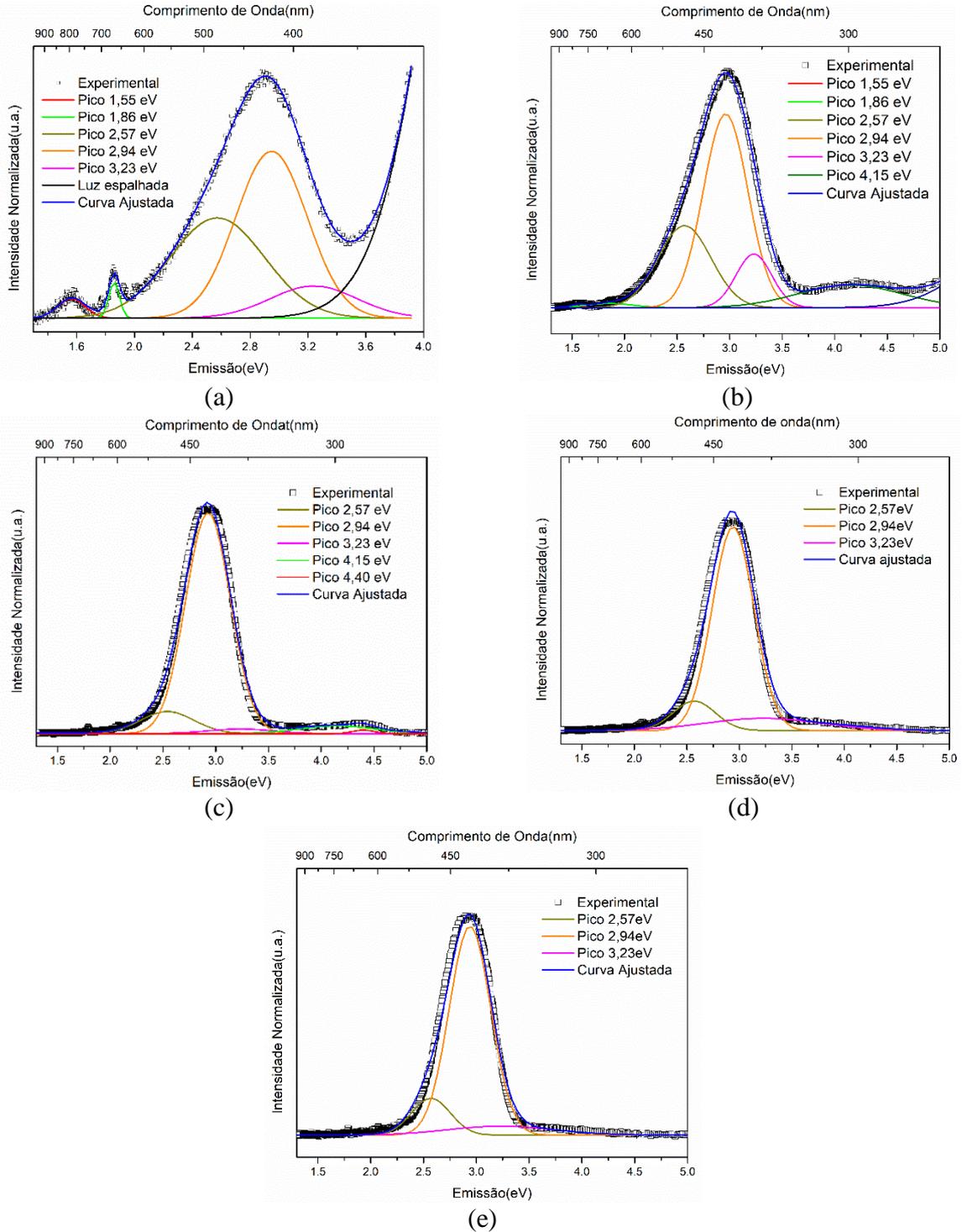


Figura 5.8 - Espectros de emissão do CYAM sob excitação de 4,70 (a); 5,80 (b); 6,50 (c); 6,80 (d) e 7,60 eV (e) realizados em temperatura ambiente.

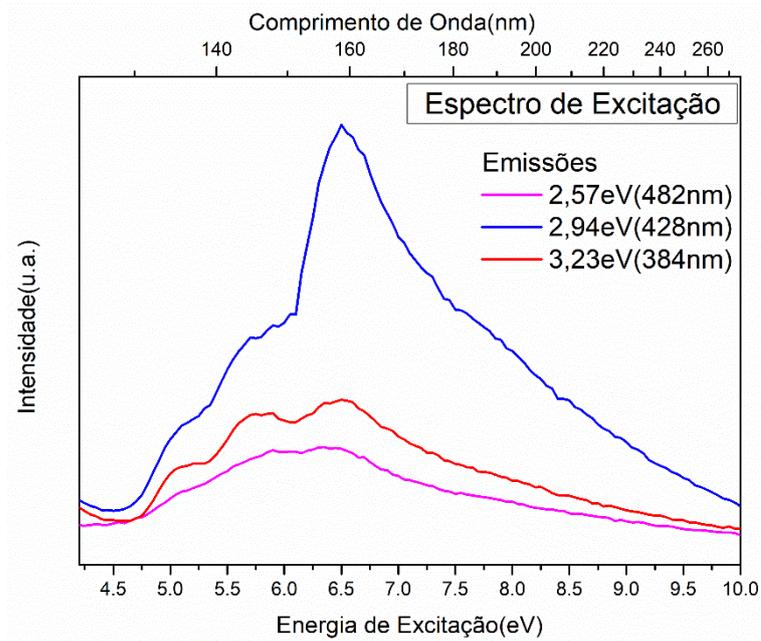
Tabela 5.1 - Parâmetros obtidos para a combinação de picos Guassianos que foram ajustados para os espectros de emissão mostrados na Figura 5.8

Parâmetros dos ajustes		Energia de Excitação				
		4,70 eV	5,60 eV	6,50 eV	6,80 eV	7,60 eV
Picos (eV)	σ^2	1,03E-05	1,18E-04	6,63E-04	9,81E-04	4,06E-04
	R^2	0,99634	0,99776	0,99709	0,99397	0,99392
	Y_0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
1,55	x_c	1,56039	1,55000			
	w	0,08794	0,04907			
	A	0,01607	0,00790			
1,86	x_c	1,86135	1,86000			
	w	0,05628	0,32130			
	A	0,02227	0,01112			
2,57	x_c	2,57000	2,57998	2,54000	2,57000	2,57000
	w	0,30822	0,25214	0,25188	0,20000	0,18195
	A	0,07947	0,28937	0,17562	0,21568	0,15178
2,94	x_c	2,94000	2,94000	2,92603	2,94000	2,94000
	w	0,22048	0,19684	0,21166	0,19838	0,19686
	A	0,11057	0,65708	1,79801	1,49019	0,98074
3,23	x_c	3,23000	3,23000	3,23000	3,23000	3,23000
	w	0,29642	0,17309	0,50000	0,55000	0,50000
	A	0,03993	0,28723	0,01686	0,08900	0,03998
4,15	x_c		4,14594	4,15000	4,15000	
	w		0,36537	0,35128	0,27483	
	A		0,09543	0,05174	0,01000	
4,40	x_c			4,40000		
	w			0,10105		
	A			0,02816		
Ajuste para Luz espalhada		4,70000	5,60000			
		0,45554	0,49925			
		0,78627	0,41916			

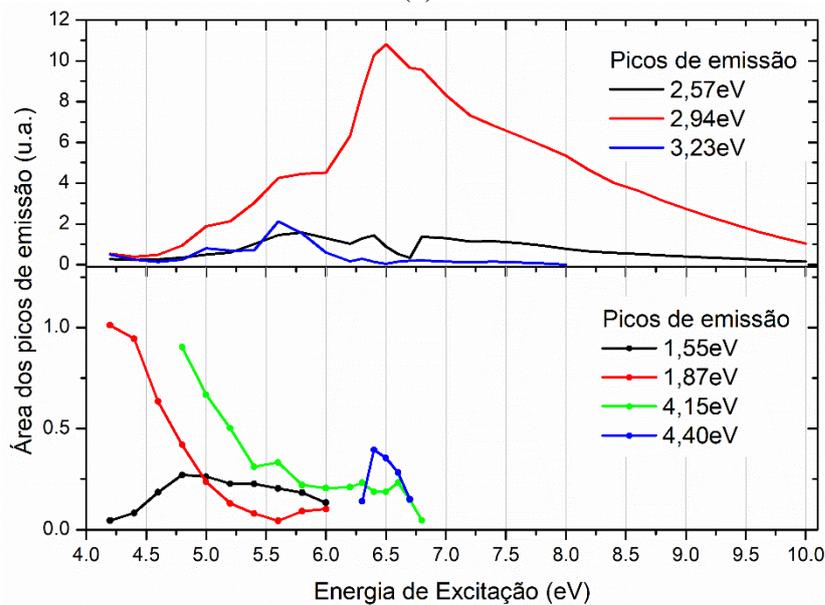
Com as posições das principais bandas de emissão foi possível extrair o espectro de excitação para cada uma das bandas que compõem a banda principal de emissão, estes estão dispostos na Figura 5.9(a). Podemos observar que os espectros são bastante similares e assim especular que as três emissões podem estar conectadas com o mesmo tipo de defeito. Entretanto, este não é o caso porque as bandas de emissão são largas e se sobrepõe, como pode ser visto claramente na Figura 5.8. Como consequência os espectros de excitação possuem mais de um componente de emissão e, portanto, não pertencem a uma única banda de emissão Figura 5.9(a).

Considerando os valores da Tabela 5.1 é possível estimar quantitativamente a sobreposição dos três picos principais. O resultado desta análise realizada para o pico em 2,57 eV obtido sob excitação de 4,7 eV mostra que a primeira banda corresponde a ~64,7%, a banda em 2,94 eV contribuirá com 33,6% e a banda em 3,23 eV com 1,7% da emissão total. Estes valores mudam para 22,3%, 69,6% e 8,1% para as três bandas em ordem crescente de energia quando o pico analisado é o de 2,94 eV. Podemos concluir que a melhor forma de visualizar o espectro de excitação das bandas, nesse caso, é seguindo a área das respectivas bandas de emissão como função da energia de excitação. Para construir tal gráfico os espectros de emissão do material foram decompostos em picos Gaussianos, como explicado anteriormente, e a área individual de cada pico foi calculado a partir dos parâmetros ajustados. O ajuste foi feito com um passo de 0,2 eV e na região onde a banda sofre sua maior variação, entre 6,3 e 6,8 eV, o ajuste foi feito a um passo de 0,1 eV. O resultado dessa análise é mostrado na Figura 5.9(b).

As curvas construídas com a área individual de cada pico mostram o comportamento das bandas com muito mais detalhes que a Figura 5.9(a). Uma das vantagens deste método é uma melhor diferenciação das bandas de emissão que agora podem ser separadas em três grupos: aqueles cuja excitação ocorre na região de menor energia (localizadas em 1,55, 1,87 e 4,15 eV), um segundo composto pelos principais picos de emissão (localizadas em 2,57, 2,94 e 3,23 eV) e um terceiro grupo contendo apenas a emissão em 4,4 eV cuja excitação está localizada na região de 6,5 eV. Essa diferenciação nos permite afirmar que para energias de excitação próximo a 6,5 eV a emissão da amostra é basicamente referente a emissão em 2,94 eV. Também como consequência podemos perceber que a banda de emissão em 3,23 eV praticamente some para energias de excitação maiores que 6,5 eV.



(a)



(b)

Figura 5.9 - (a) Espectro de excitação experimental obtido fixando a emissão nas três emissões principais: 2,55, 2,94 e 3,23 eV. (b) Espectro de excitação para cada uma das emissões individuais calculado da área do pico isolado.

Bandas de emissão intrínseca observadas em óxidos na região do visível do espectro eletromagnético são normalmente atribuídas a centros de cor, principalmente centros F e F⁺, ou éxcitons auto-armadilhados [45,52,53,54,55,56,57,58,59,60]. A banda de emissão em 2,94 eV, por exemplo, está dentro da faixa de emissão de centros F para materiais com *gap* largo [52] e este tipo de emissão também tem sido relatadas para uma série de óxidos incluindo MgO Al₂O₃, YAG e YAlO₃ [53,60,45,61,62,63,64,65]. Especificamente para Aluminatos de Ítrio, que é um

dos sistemas com alguma similaridade para o CYAM, as bandas de emissão para os centros F foram encontrados entre 2,53 e 3,43 eV [52,53,45,66,67].

Os éxcitons auto-armadilhados(STE) são responsáveis por emissões na região de UV no YAG [52,54,59] e YAP [52,68]. Além disso, nesses materiais os autores encontraram emissões relacionadas a defeitos do tipo anti-sítio (Y_{Al}), AD, e éxcitons localizados na região próximo a estes defeitos Y_{Al} , STE(AD) [69,53,54,55,59,45,69,62,66,70]. Os mecanismos de luminescência intrínseca do YAG e do YAP, bem como outros relacionados a materiais semelhantes como o $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG), podem ajudar na compreensão da emissão apresentada pelo CYAM.

As bandas tanto de emissão quanto de excitação são bastante largas e estão em posições similares às encontradas para o YAG [53,54,56,45,66,62,67] e YAP [71,55,57,59,72,69]. Uma característica importante dos centros luminescentes devido a presença de defeitos do tipo centro F, F^+ ou éxcitons na matriz é que suas bandas de emissão e excitação são largas. Isso ocorre por que os níveis de energia destes defeitos sofrem forte influência do ambiente provocando o alargamento das bandas. Outro fator importante é a temperatura na qual foram realizadas as medidas. No caso deste trabalho as medidas foram realizadas em temperatura ambiente o que torna o alargamento e a sobreposição das bandas considerável. Além disso, as partículas produzidas via método Pechini tem tamanho próximo ao nanométrico e isso pode induzir algum alargamento extra causado pelo fato dos centros de absorção e emissão estarem próximos a superfície das partículas. Outra característica que poderia aumentar o alargamento é a “desordem natural” relacionada à ocupação fracionada do sítio de Ca/Y no CYAM. Esta característica pode produzir diferentes simetrias locais ao redor dos defeitos que geram a luminescência. Como as partículas produzidas possuem tamanho submicrométrico pode-se considerar também uma possível contribuição da razão superfície/volume, pois os defeitos estando próximos à superfície podem ser afetados eletronicamente pelas cargas e tensões existentes nela.

As três principais emissões podem estar relacionadas a três possíveis defeitos: centros-F, centros- F^+ ou éxciton auto-armadilhados (*self-trapped exciton* – STE). A possibilidade do CYAM apresentar este tipo de defeito é mais plausível depois de compararmos os resultados das figuras Figura 5.8 e Figura 5.9 com os resultados obtidos para sistemas parecidos apresentados na literatura (Tabela 5.2)

As emissões de STE dependem da estabilidade do éxciton na matriz que está fortemente ligada as propriedades estruturais e a temperatura como pode ser visto na literatura [71,54,59,72,73,74]. Usualmente as emissões de STE ocorrem apenas em baixa temperatura, abaixo de 150 K [71,54,59,72,73,74], pois a maior agitação dos átomos da matriz diminui a probabilidade do STE ser estável. Considerando que os espectros de emissão e excitação mostrados nesta tese foram obtidos em temperatura ambiente existe uma pequena chance que qualquer uma das emissões principais estarem relacionadas à excitação direta dos níveis eletrônicos do STE presente na matriz. A única possibilidade seria se a energia de excitação fosse suficiente para produzir um razoável número de pares elétron-buraco de modo que uma pequena parte dos STE pudesse ser criado durante a excitação e emitir. Caso esta emissão ocorre-se ela aconteceria próxima a energia de $gap(E_g)$ do material, ou seja, a emissão por STE não está ligada a nenhuma das três principais emissões.

A emissão que mostra essa característica é a banda de emissão localizada em 4,4 eV e que aparece no espectro de excitação somente na região próxima a 6,5 eV, como mostrado na Figura 5.9. Como uma consequência desses dados podemos assinalar o máximo da emissão observado no espectro de excitação como a energia de criação do éxciton auto-armadilhado (E_{exc}). Podemos então localizar a energia do $gap(E_g)$ em valores entre 0,3 e 0,5 eV mais altos que a E_{exc} . O pico de excitação condizente com estas características está localizado em 6,8 eV de acordo com a Figura 5.9 para o espectro de excitação do pico de emissão em 2,94 eV.

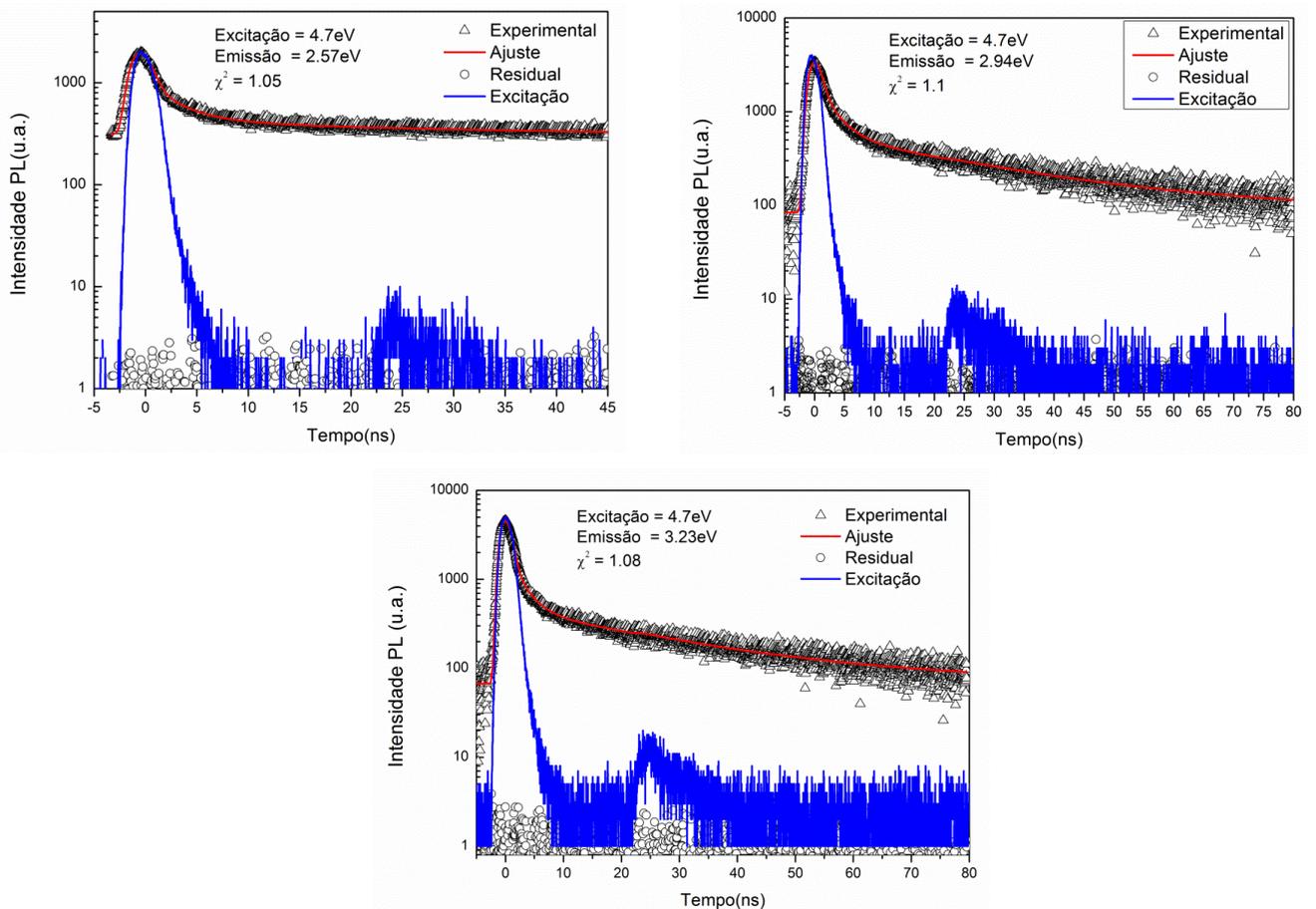
Os centros F em óxidos são formados por 2 elétrons capturados por uma vacância de oxigênio e o F^+ é o centro F ionizado. Os centros F têm um estado fundamental singlete e dois estados excitados um singlete e outro tripleto [61]. Geralmente a emissão dos centros F envolve a transição proibida por spin enquanto as transições do centro F^+ são permitidas por spin. Logo, a emissão de centros F normalmente possui uma constante de tempo de vida muito maior que os centros F^+ . Os valores dos tempos de vida para centros F e F^+ também são apresentados na Tabela 5.2. É obvio que, como uma tendência geral, as constantes de tempo de vida para centros F^+ são no mínimo 6 ordens de magnitudes menores que os valores encontrados para os centros F. Os valores são da ordem de ns para os centros F^+ e de dezenas de ms para os centros F. Esta grande diferença pode ser útil para separar a contribuição de ambos centros na emissão total.

Tabela 5.2 - Valores das principais energias de emissão (Emi) e excitação (Exc), tempo de vida (LT) para defeitos do tipo centros F e F⁺, éxciton auto armadilhado(STE) e energia da banda proibida (E_g) para óxidos encontrados na literatura. A última linha representa os valores obtidos nesta tese para o CaYAl₃O₇(CYAM). Os números romanos (I) e (II) nas energias de emissão dos centros F⁺ indicam as duas diferentes configurações para estes centros na matriz do CYAM.

Material	Centro F			Centro F ⁺			STE			E _g (eV)
	Exc(eV)	Emi(eV)	LT	Exc(eV)	Emi(eV)	LT	Exc(eV)	Emi(eV)	LT	
MgO	5,0 [52]	2,3 [52]		4,9 [52]	3,1 [52]					7,8 [75]
CaO	3,1 [52]	2,1 [52]		3,7 [52]	3,3 [52]					6,88 [74]
SrO	2,49 [52]			3,0 [52]	2,42 [52]					5,79 [74]
BaO	2,3 [52]			2,0 [52]						3,99 [74]
BeO	6,3; 6,6 [52,60]	4,9; 3,4 [52]	36 ms [60]	5,35 [52,60]	3,92 [52,60]	2,2ns [60]				10,6 [67]
Al ₂ O ₃	6,0 [52]; 6,05; 8,73;5,6 [57]	3,0 [52]; 2,95 [57]	36ms, <1ns [57]	6,3; 5,4; 4,8 [52]; 5,96 [57]	3,8 [52,57,76];	2,1ns; 5ns [57]	8,85–9,1 [76]	7,6 eV [76]	23ns;2,1ns [76]	9,4 [76]
Li ₂ O		3,65 [52]		4,00 [52]	3,26 [52]		7,63 eV [77]	4,70 eV [77]	>1ms [77]	7,99 eV [77]
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃								~5 [73]	3,7ns;29ns [73]	6,8 [73]
MgAl ₂ O ₄	5,3 [52]			4,80 [52]						
YAlO ₃	5,84; 5,15 [52] 7,41, 5,12 [57]	2,95 [52,57]	30ms[44]	6,5;5,63; 4,3 [52,57]	3,49 [52,57]	2,7ns [57]		5,69 [57]		7,9;8,8 [57]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	6,35;5,16; 6,2 [52,57]	2,70;2,91 [52,57]		5,27;3,35 [52]	3,1; 3,54 [52,57]	5,6;3ns [57]	7,29 [53]	4,77 [53]	1,65ns;21, 5ns [53]	7,72 [57]
CYAM	5,7; 6,4; 6,8	2,57	>300ns	5; 5,6; 6,5; 6,8	2,94 (I);3,23(II)	0,4; 3,0; 29; 169ns	6,5	4,4		6,8

Entretanto, esta diferença não é tão simples para o CYAM por causa do alto grau de sobreposição entre as principais bandas de emissão, como mostrado na Figura 5.8. Esta sobreposição impede virtualmente de termos a emissão e a excitação de apenas um deles. As medidas de tempo de vida não podem ser simplesmente analisadas em termos da decomposição de um único pico como foi feito para os espectros de emissão e excitação. Como consequência o tempo de decaimento em qualquer energia dentro da faixa de 2,5 a 3,2 eV terá contribuições das três principais bandas de emissão e o percentual de contribuição para cada uma das três emissões dependerá da escolha das energias de excitação e emissão coletadas.

As medidas de tempo de vida da PL foram realizadas em equipamento de bancada excitando as amostras em 4,70 eV com um LED pulsado e o tempo de vida de RL foi obtido excitando na borda do $K\alpha$ do Ca (4056 eV) usando luz síncrotron no modo de pacote único.



A mostra as curvas de decaimento obtidas para a amostra não dopada excitada em 4,70 eV monitorando a emissão em 2,57, 2,94 e 3,23 eV. As curvas foram ajustadas

considerando três componentes de decaimento simultaneamente com a deconvolução do perfil de excitação (também indicado nas figuras) para os pontos experimentais usando o software Vinci® da ISS.

Os resultados são mostrados na Tabela 5.3. As intensidades relativas das componentes também são mostradas na tabela bem como a contribuição de componentes de longa duração. O equipamento usado para estas medidas tem uma resolução temporal de 70 ps e pode medir curvas de decaimento PL até 100 ns. Então os termos de longa duração incluem todos os tempos tipicamente maiores que 100 ns.

Os valores das constantes de decaimento indicam que boa parte do processo é devido a transições rápidas consistente com as emissões do tipo centros F⁺. É interessante notar que os valores são similares para os 3 processos de decaimento nas 3 energias de emissão indicando que os centros de emissão responsáveis por cada um dos processos são os mesmos. Verifica-se também que o processo com tempo de vida de 27 ns é o que mais contribui para a emissão total.

Tabela 5.3 - Parâmetros dos tempos de decaimento obtidos após ajuste usando três componentes exponenciais para os resultados experimentais mostrados na Figura 5.10 e Figura 5.11(b).

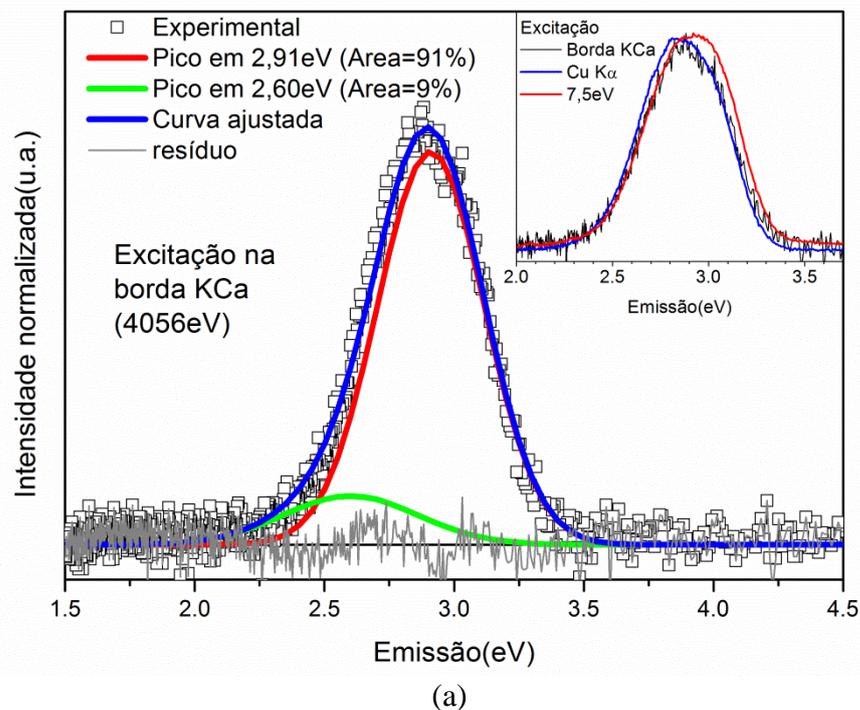
Emissão(eV)	τ_1 (ns)	A ₁ (%)	τ_2 (ns)	A ₂ (%)	τ_3 (ns)	A ₃ (%)	τ_4 (ns)	A ₄ (%)	A ₅ (%)
2,57	0,4	31,5	3,1	21,7	24,8	33,3	limite de detecção < 100ns		13,5 (>100ns)
2,94	0,5	19,5	2,9	16,6	28,5	49,6			14,3 (>100ns)
3,23	0,4	38,9	2,8	13,3	27,3	43,0			8,0 (>100ns)
Borda Ca K (4056 eV)	limite de detecção >10ns				26,9	61,0	169,0	31,0	2,0 (>300ns)

A contribuição dos processos de tempo longo é menor (8% da emissão total) para as medidas de decaimento da banda em 3,23 eV e este componente contribui com 13-14 % para as outras medidas realizadas para as bandas em 2,57 e 2,94 eV. A explicação para esta mudança está relacionada com a forte sobreposição das 3 bandas principais, portanto, uma medida realizada para um determinado pico pode apresentar contribuições dos outros dois. Levando em consideração este fato e que de uma forma geral as bandas dos centros F ocorrem em regiões de energia menores que as dos centros F⁺ podemos concluir que o centro F pode

estar relacionado com a banda em 2,57 eV e as bandas em 2,94 e 3,23 eV estão relacionados a emissão de centros F^+ .

A Figura 5.11 mostra a emissão RL e a curva de decaimento obtida excitando a amostra na região da borda $K\alpha$ do Ca (4056 eV). A Figura 5.11(a) mostra o espectro de emissão e a decomposição da emissão em dois picos gaussianos localizados em 2,91 e 2,60 eV. Estes valores são similares aos encontrados aos obtidos quando o material foi excitado na região VUV-UV. O detalhe na Figura 5.11(a) mostra a comparação da emissão RL com outras bandas obtidas quando o CYAM foi excitado com um tubo de raio-X (radiação $CuK\alpha$) e a banda de emissão obtida excitando em 7,5 eV. O pequeno deslocamento da banda RL para energias menores, quando comparado com a emissão PL, é devido a intensidade relativa entre as bandas localizadas em 2,57 eV e em 2,94 eV. A banda em 2,94 eV domina a emissão RL do CYAM não dopado com mais de 90% da intensidade de emissão.

A Figura 5.11(b) mostra a curva de decaimento RL excitando a amostra com pulsos de Raios-X. A curva de decaimento pode ser ajustada para duas exponenciais e os parâmetros do ajuste são mostrados na Tabela 5.3. É importante lembrar que o aparato utilizado para esta medida tem uma resolução temporal por volta de 7-8 ns e é limitada a ~311 ns que é próximo ao intervalo entre os pulsos no LNLS no modo de pacote único.



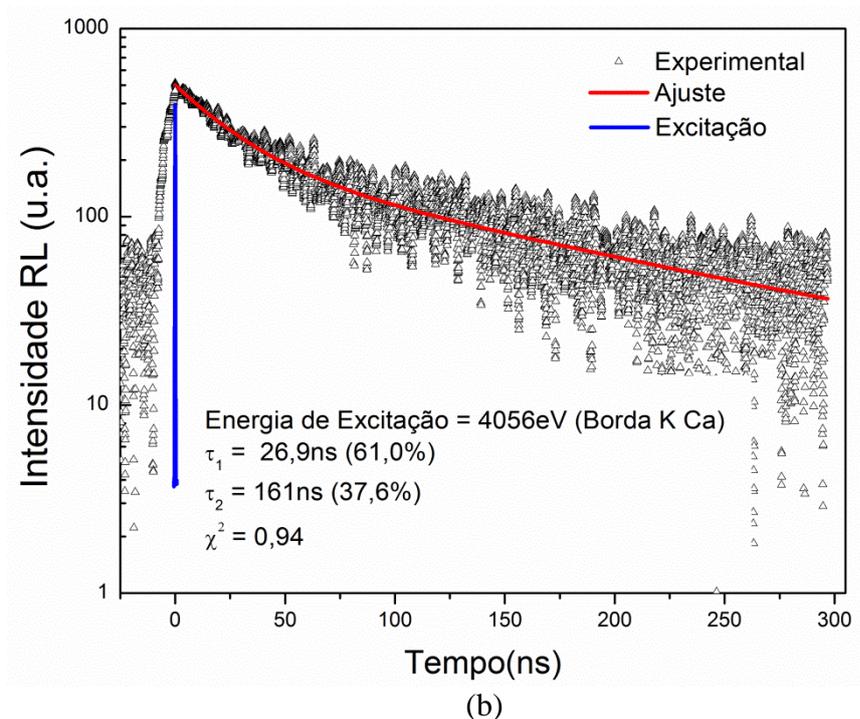


Figura 5.11 - (a) Espectro de emissão da amostras de CYAM medido na borda K do Ca(4056 eV) em temperatura ambiente. (b) Curva do decaimento RL após excitação com uma fonte de raios-X pulsado de energia 4056 eV.

A primeira componente com um decaimento de 27 ns domina e a segunda componente mostra um tempo de decaimento em torno de 160 ns. O primeiro valor é muito próximo ao terceiro processo observado para as medidas de decaimento PL e é provavelmente devido ao mesmo mecanismo de emissão. O decaimento de 160 ns não poderia ser visto nas primeiras medidas porque o aparato era limitado a 100 ns. Existe também um processo residual com tempo característico de decaimento maior que 300 ns que é responsável por menos que 2% do sinal total de RL.

Estes valores de constantes de decaimento obtidos das medidas de RL concordam muito bem com as transições permitidas por spin e podem estar conectadas aos centros F^+ . O tempo de decaimento longo, com constante maior que 300 ns, devem estar relacionados a transições proibidas por spin que tipicamente ocorrem para centros F. O fato da banda em 2,60 eV ser apenas uma pequena parte do espectro de emissão, como visto na Figura 5.11(a), parece indicar que este centro de emissão é devido ao centro F o que concorda com o que foi encontrado para o espectro de emissão PL.

A combinação dos resultados de PL e RL podem então conectar as emissões em 2,57 - 2,60 eV a centros F e as emissões em 2,94 e 3,23 eV a centros de emissões do tipo F^+ .

Estes resultados estão dispostos na Tabela 5.3 que compara os resultados obtidos neste trabalho com várias referências da literatura considerando as energias de emissão, excitação e tempos de decaimento para centros F, F⁺ e STE de um número importante de outros óxidos. Pode se ver que os números encontrados nesta tese estão em bom acordo com obtidos para outros óxidos especialmente para os aluminatos.

Não é surpresa que o CYAM demonstre mais de uma emissão para os centros F⁺. A estrutura cristalina do CYAM (ver Figura 3.3) tem 3 sítios não equivalentes de oxigênio, dois se ligam unicamente ao sítio de Ca/Y enquanto o terceiro forma o tetraedro de Al. Esta característica estrutural pode sozinha explicar a existência de pelo menos dois tipos de centro F⁺. Além disso, as bandas de emissão devido aos centros F⁺ e F são bastante largas, quando comparado a outros materiais, devido à desordem natural do sítio de Ca/Y que gera diferentes ambientes para os defeitos dependendo da real ocupação dos sítios de Ca/Y.

O fato de a emissão RL mostrar características similares em relação à emissão PL, apesar da diferença entre as energias dos fótons usados em ambos os tipos de medida, pode ser entendida considerando que a energia dos fótons próximos à absorção fundamental da borda K do Ca produzirá buracos na camada K do Ca e elétrons na banda de condução incrementando a chance das vacâncias de oxigênio capturarem elétrons formando um número extra de centros F⁺, enquanto os buracos seriam promovidos ao topo da banda de condução onde poderiam ser capturados por armadilhas de buraco. Outra possibilidade é que elétrons nos centros F possam recombinar com os buracos no topo da banda de valência convertendo centros F em F⁺ que, como uma consequência, aumentaria a intensidade de emissão dos centros F⁺ e reduziria as emissões do centro F. Isto pode ser confirmado comparando a decomposição da banda de emissão RL na Figura 5.11 (a) com os espectros de emissão PL na Figura 5.8 ou os espectros de excitação isolados para os centros mostrados na Figura 5.9. A contribuição da emissão do centro F é da ordem de 9% na RL quando excitado na borda K do Ca e pode ser maior que 30% para emissão PL quando excitado em energias próximas a 4,7 eV. Este fato contribui para de forma positiva a uma possível aplicação como cintilador, pois aproximadamente 60% da emissão RL tem tempo de resposta da ordem de ~27 ns.

Por fim, as três bandas de emissão em 1,55 eV (800 nm), 1,85 eV (670 nm) e 4,15 eV (299 nm) que se apresentam antes da energia de éxciton precisam de mais estudos para serem devidamente identificadas. Entretanto, tomando como base outros óxidos podemos propor que as duas primeiras possivelmente são emissões de dois diferentes centros de buraco (centros V_k ou H). Essa afirmação leva em conta que um dos defeitos intrínsecos prováveis nesta matriz é

o Frenkel de O – uma vacância de oxigênio e um íon de oxigênio presente em uma posição intersticial. A emissão em 4,15 eV pode estar relacionada a outro defeito do tipo centro F. No entanto, uma vez que o comportamento de sua banda de excitação não parece ter qualquer ligação com as três emissões principais não é possível assinalá-lo. Serão necessários mais estudos dedicados a essas bandas para poder identificar os centros de emissão.

5.1.2 CYAM:Ce³⁺

Os dados obtidos da amostra não dopada permitem interpretar de forma mais qualitativa os resultados para as amostras dopadas com íons terra raras (TR). A sequência de dopantes escolhida para a apresentação dos resultados destas amostras foi Ce³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺ e Sm³⁺. A ordem de apresentação de resultados serão espectros de radioluminescência (RL) seguidos dos espectros 3D e curvas de excitação.

A Figura 5.12 mostra os espectros de emissão RL da amostra CYAM:Ce³⁺ excitada usando como fonte um tubo de raios X de Co K α . Uma banda intensa e larga em torno de 440 nm (2,80 eV) é observada. Esta emissão está relacionada às transições dos estados excitados 5d para o duplete do estado fundamental ²F_{5/2;7/2} do Ce³⁺ e está na mesma posição espectral que é relatado na literatura para este material [5,6,2]. Uma das principais características das transições 4f→5d é que elas não possuem a blindagem eletrônica típica dos estados 4f dos terra raras pois os estados 5d são externos ao íon. Logo, a melhor forma de visualizá-las é decompor a banda em dois picos gaussianos relacionados com a transição para os dois níveis do multiplete do estado fundamental da configuração 4f¹.

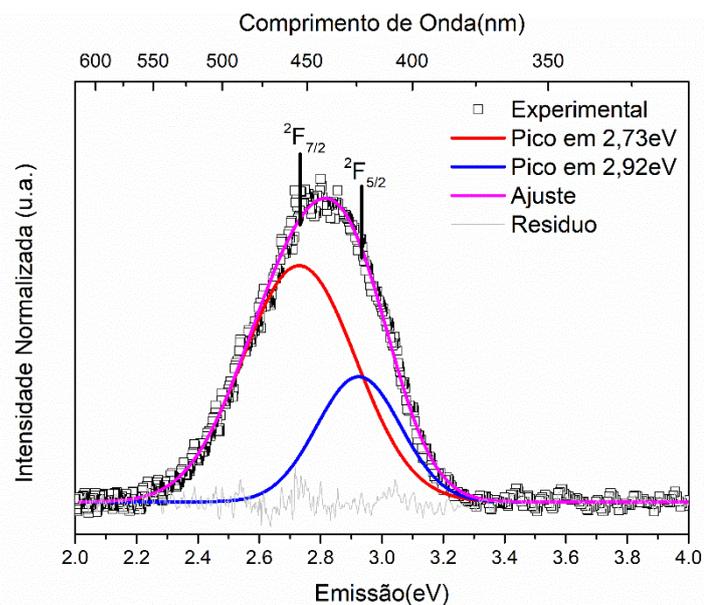


Figura 5.12- Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\%\text{Ce}^{3+}$.

O ajuste foi realizado e mostrou os dois picos centrados em 2,73 eV e 2,92 eV cuja diferença (0,19 eV) está dentro do esperado para as transições para os dois estados fundamentais (em torno de 0,24 eV [2]). Além desta pequena diferença entre as transições outros fatores também são relevantes para ampliar a sobreposição das bandas e permitir a visualização de uma única banda. Dentre estes o fato das transições responsáveis pela emissão ocorrerem normalmente do estado mais baixo do quinteto $5d^1$ que está exposto à influência do campo cristalino. O campo cristalino atua ampliando o desdobramento dos níveis eletrônicos e conseqüentemente alargando os picos de emissão do material. Devido a isso a simetria do sítio onde o dopante está inserido pode provocar diferenças de intensidade e deslocamento da emissão. Supondo que existisse mais de um sítio equivalente onde o dopante pudesse ser inserido teríamos mais de uma banda de emissão como ocorre para o $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ [78]. Por causa da similaridade entre os raios iônicos existe uma maior probabilidade do íon de $\text{Ce}^{3+}(1,01\text{Å})$ ocupar o sítio compartilhado entre os íons de $\text{Y}^{3+}(0,90\text{Å})$ e $\text{Ca}^{2+}(1,00\text{Å})$. Como estes íons ocupam um único sítio não equivalente é natural que o material apresente apenas uma banda de emissão. Entretanto, não é possível com essas medidas apontar qual dos dois íons são substituídos pelo dopante, pois para a estrutura cristalina do CYAM ambos Ca^{2+} e Y^{3+} compartilhando mesmo sítio.

Seguindo a caracterização óptica do material, a Figura 5.13(a) mostra o espectro de emissão, excitação e intensidade PL medido entre 4,50 eV e 11,00 eV da amostra dopada com Ce^{3+} . A banda larga de emissão centrada em 2,88 eV (430 nm) se torna mais intensa na região

entre 6,00 e 7,00 eV demonstrando comportamento semelhante ao encontrado para o CYAM não dopado. Entretanto, neste caso não foi verificada nenhuma alteração na forma do espectro em toda sua extensão. Isso indica que, diferente do que ocorreu com a amostra não dopada, o CYAM:Ce³⁺ apresenta apenas um centro luminescente. Na Figura 5.13(b) é apresentado o espectro de emissão da amostra excitada em 7,00 eV. Há um relativo deslocamento para baixas energias quando se compara a banda PL com a banda RL do material, mas não podemos afirmar que este é um efeito da matriz porque os espectros foram coletados com espectrômetros diferentes.

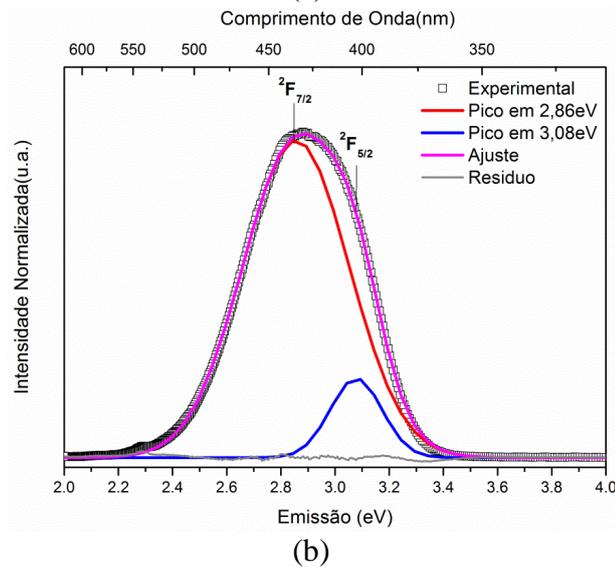
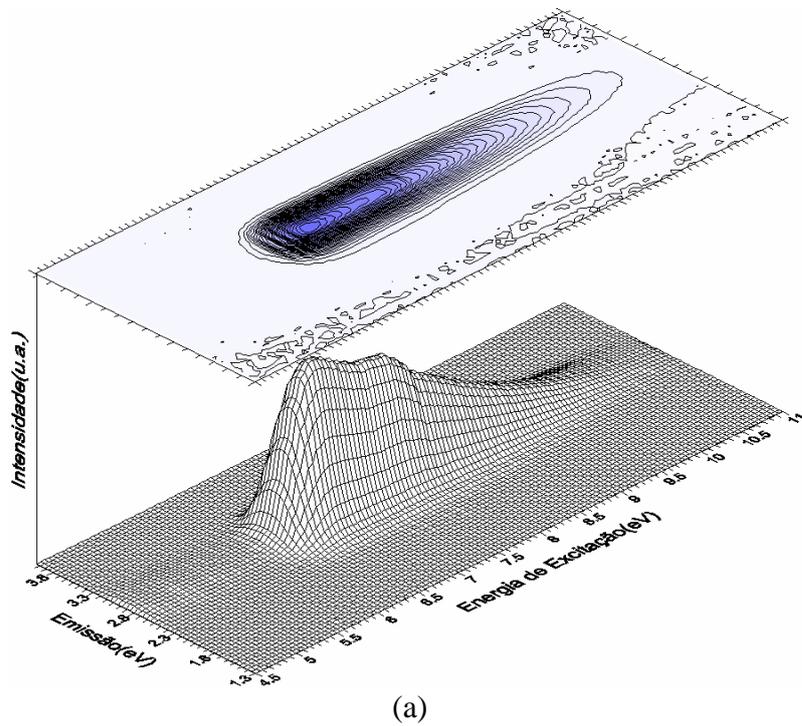


Figura 5.13 – (a) Espectro de emissão, excitação e intensidade PL medido entre 4,5 eV e 11,00 eV do CaYA₃O₇:Ce³⁺; (b) Espectro de emissão para amostra dopada com Ce excitado em 7,0 eV.

O espectro de excitação da região de UV à VUV é mostrado na Figura 5.14. A medida na região de UV foi realizada no espectrofluorímetro PC1 da ISS, onde a emissão foi fixada em 2,88 eV e a excitação foi varrida entre 3,1 e 5,5 eV. Na região de VUV o espectro foi extraído da Figura 5.13(a) tal qual fizemos para a amostra pura. Existe uma região de sobreposição de 1 eV entre os dois espectros que permitiu sobrepor as curvas com um bom grau de confiabilidade. Entretanto, como o espectro foi extraído de duas fontes de excitação diferentes não é possível comparar as intensidades relativas das bandas de excitação.

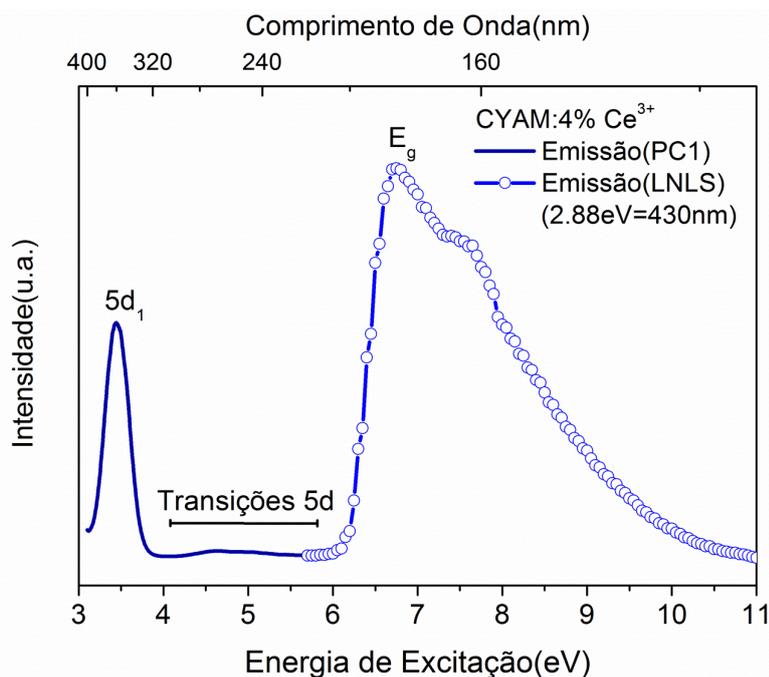


Figura 5.14 - Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ monitorado em 2.88 eV(430 nm).

Na figura 5.14, o espectro pode ser dividido em duas regiões: a primeira compreende o intervalo entre 3,00 e 6,00 eV cujas bandas estão relacionadas as transições $4f \rightarrow 5d$ dos íons de Ce^{3+} ; e a segunda região, entre 6,00 e 11,00 eV. Diferente do que ocorreu para a amostra não dopada o máximo da transição ocorre em torno de 6,80 eV, e o pico em 6,50 eV assinalado como STE não aparece. Isso demonstra que não há uma dependência entre a formação do éxciton e a emissão do Ce^{3+} . Assim, os picos que aparecem após 6,00 eV estão relacionados às transições entre as bandas de valência e condução do material. O fato de aparecer mais de uma banda pode estar relacionado com a presença de níveis dentro da banda de condução relacionados ao dopante.

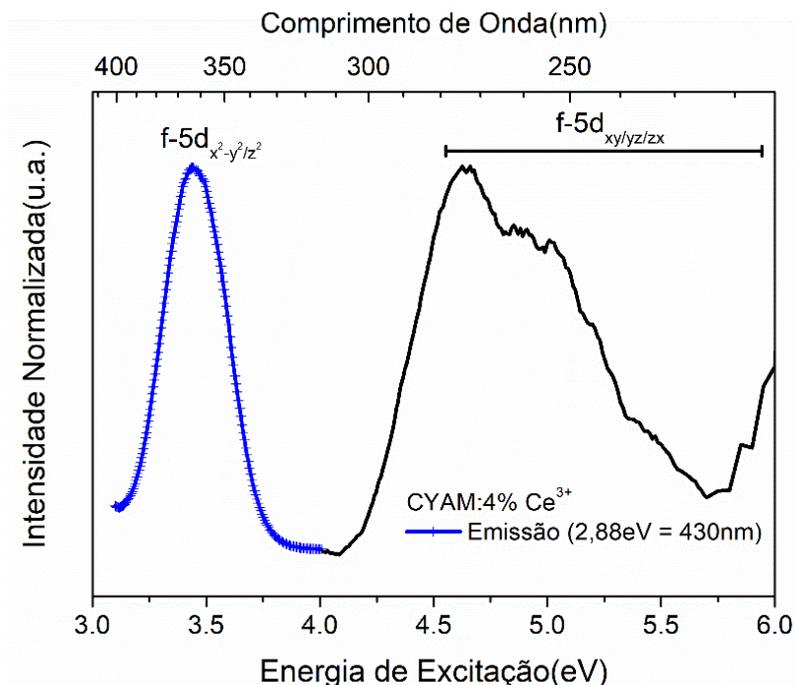


Figura 5.15- Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ destacando a região entre 3,1 e 6,0 eV.

A região entre 2,8 eV e 6,0 eV possui uma região que inicialmente parece ser apenas uma banda, mas quando ampliada mostra ao menos 3 bandas sobrepostas. A

Figura 5.15 foi construída com a intenção de ampliar essa região e permitir a observação destas bandas. As transições $4f \rightarrow 5d$ do Ce^{3+} para este material são relatadas na literatura por Kodama et. al. [6] e Yamaga et. al. [2] em dois trabalhos distintos. Na

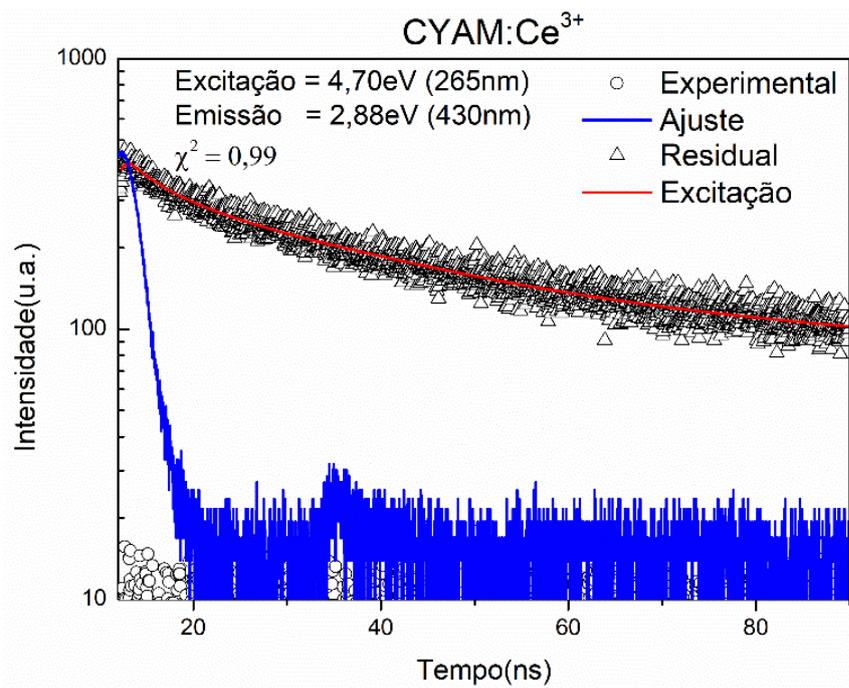
Figura 5.15 a região entre 2,3 e 6,0 eV foi ampliada para uma melhor visualização. Nesta figura é possível ver 4 bandas localizadas por volta de 3,40, 4,60, 5,04 e 5,45 eV que são relacionadas as transições do estado fundamental $^2F_{5/2}$ do Ce^{3+} para os estados excitados $5d$. Comparando estas bandas com o que é relatado na literatura percebe-se que elas estão deslocadas para energias menores e que uma possível banda relacionada a banda de absorção em 4,09 eV não foi encontrada [6,79,2]. O não aparecimento desta banda é estranho ao $\text{CYAM}:\text{Ce}^{3+}$ porque o provável sítio em que o íon é incorporado, mostrado na Figura 3.4, possui baixa simetria local. Para materiais onde o dopante está inserido em um sítio de baixa simetria os desdobramentos dos níveis de energia devido ao campo cristalino são intensos e isso permite a visualização das 5 transições ópticas do Ce^{3+} .

Uma possível explicação para o não aparecimento das 5 bandas pode estar relacionado com a simetria do sítio. O poliedro de coordenação do sítio do $\text{Y}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ (Figura 3.4) tem uma

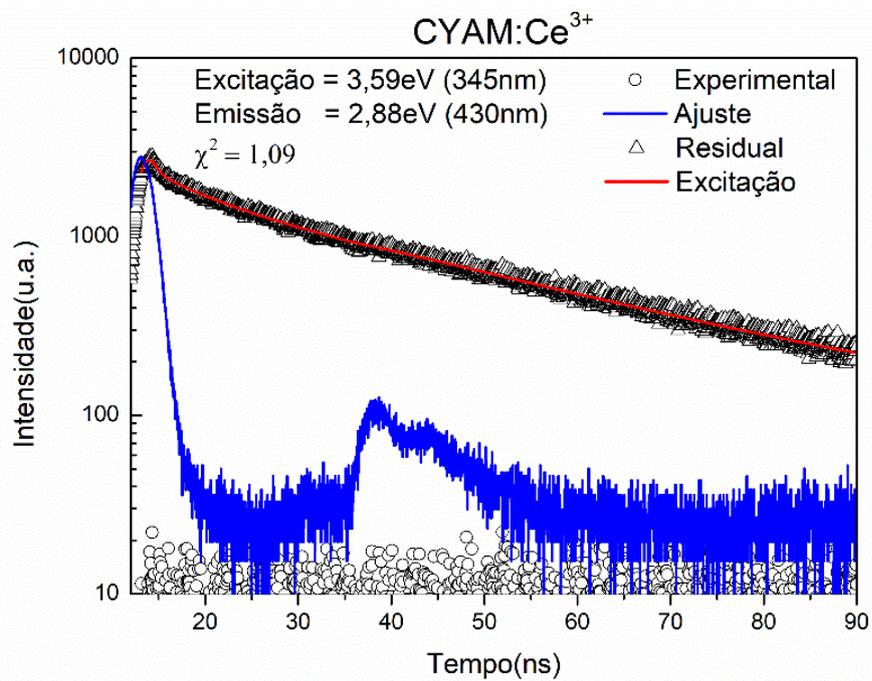
semelhante a um prisma distorcido que favorece aos orbitais paralelos aos eixos de simetria terem energias menores. Assim podemos estimar que os níveis $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} devem representar as bandas de menores energias, pois os ligantes não se localizam nestes eixos. Como consequência estes orbitais devem ter energias próximas e formariam o estado inferior do quinteto $5d^1$. Já os níveis d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} devem ter todas as energias diferentes já que na direção das diagonais dos planos coordenados, a distribuição dos ligantes do sítio é bem diferente. Desta forma, podemos atribuir a banda principal em 3,44 eV aos dois primeiros estados $5d^1$ e as outras 3, em 4,65, 4,93 e 5,37 eV aos três estados d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} .

Com visto na sessão anterior, os centros F e F⁺ no CYAM não dopado apresentam uma luminescência intrínseca (com bandas centradas em 2,57, 2,94 e 3,23 eV) que ocorre na mesma faixa da emissão do Ce³⁺ (centrada em 2,88 eV) mas com tempo de vida menores. Além disso, o modelo de Yamaga et al. que explica a emissão tardia pressupõe que os elétrons são armadilhados em vacâncias de oxigênio formando centros de cor. Quando o material está em temperatura ambiente os buracos migram pela rede até o nível fundamental do Ce³⁺ que muda sua valência para Ce⁴⁺. A recombinação do par elétron-buraco ocorre quando os elétrons tunelam para o sítio de Ce, que muda sua valência de Ce⁴⁺ para (Ce³⁺)^{*}, ou seja, um íon de Ce³⁺ no estado excitado, que retorna ao estado fundamental emitindo luz [2]. Entretanto, devido ao aparato experimental utilizado por ele, não foi possível determinar se os centros de cor também emitiam e se o mesmo mecanismo era válido para a temperatura ambiente.

Uma forma de identificar se as emissões são puramente do íon de Ce³⁺ ou verificar a existência das emissões relacionadas aos centros de cor é realizar medidas de tempo de vida. As medidas foram realizadas para a amostra CYAM:Ce³⁺ em temperatura ambiente excitando em 3,6 eV (345 nm) próximo a transição $4f \rightarrow 5d^1$ do Ce³⁺ e em 4,7 eV que está próximo a uma das transições do centro F⁺ (Tabela 5.2) e também está próxima a transição $4f \rightarrow 5d^2$ do íon de Ce³⁺. As curvas de decaimento para a emissão em 2,88 eV são apresentadas na Figura 5.16.



(a)



(b)

Figura 5.16 - Curvas de decaimento da emissão principal do CYAM:Ce³⁺ excitados com um laser pulsado nas transições $4f \rightarrow 5d^1$ e $5d^2$.

As curvas foram ajustadas considerando três componentes de decaimento simultaneamente com a deconvolução do perfil de excitação (também indicado nas figuras) para os pontos experimentais usando o software Vinci® da ISS. As intensidades relativas das componentes também são mostradas na Tabela 5.4 bem como a contribuição de componentes de longa duração. O equipamento usado para estas medidas tem uma resolução temporal de 70 ps e pode medir curvas de decaimento PL até 100 ns. Então os termos de longa duração incluem todos os tempos tipicamente maiores que 100 ns.

Tabela 5.4 - Parâmetros dos tempos de decaimento obtidos após ajuste usando três componentes exponenciais para os resultados experimentais mostrados na Figura 5.16

Excitação(eV)	τ_1 (ns)	A ₁ (%)	τ_2 (ns)	A ₂ (%)	A ₅ (%)
3,59	5,94±0,03	0,94	31,80±0,2	11,00	88,06 (>100ns)
4,70	3,92±0,06	0,07	31,24±0,5	1,06	98,87 (>100ns)

Foram encontrados 3 processos de decaimento para ambas energias de excitação. O primeiro com tempo característico abaixo de 6 ns representa menos de 1% da curva total de decaimento e é associado a luminescência do centro já discutido na secção 5.1.1. O segundo processo com tempo característico de 31 ns das transições do íon de Ce³⁺ enquanto a terceira componente >100 ns pode ser associada ao mecanismo de fosforescência do material. Verifica-se também que quanto maior a energia do fóton de excitação maior a componente de longa duração, que é a predominante em ambas energias de excitação. Infelizmente não é possível construir qualquer modelo que explique a fosforescência em temperatura ambiente, mas estes dados confirmam a presença dos centros de cor presentes no mecanismo proposto por Yamaga et. al [2].

5.1.3 CYAM:Tb³⁺

A Figura 5.17 mostra os espectros de emissão RL da amostra CYAM:Tb³⁺ excitada usando como fonte um tubo de raios X de Co K α . O espectro de emissão RL mostra as transições ⁵D₃→⁷F_j e ⁵D₄→⁷F_j características do Tb³⁺. As transições ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₄ e ⁵D₄→⁷F₂ são sensíveis ao ambiente onde o dopante está inserido [28] e o alargamento destes picos pode indicar se o sítio onde o dopante está localizado é de alta ou baixa simetria. No espectro de emissão RL (Figura 5.17) os picos são largos por causa dos níveis degenerados do íon de Tb³⁺. Considerando o raio iônico do Tb³⁺ (em coordenação 6 é de 0,93 Å) e raio iônico

do Al^{3+} (0,54 Å em coordenação 6) vê-se que a maior probabilidade é o dopante incorpore no sítio compartilhado entre o Ca^{3+} (1,00 Å) e o Y^{3+} (0,90 Å). Como este sítio possui baixa simetria local é provável que as bandas de emissão referentes às transições do íon de Tb^{3+} estejam alargadas.

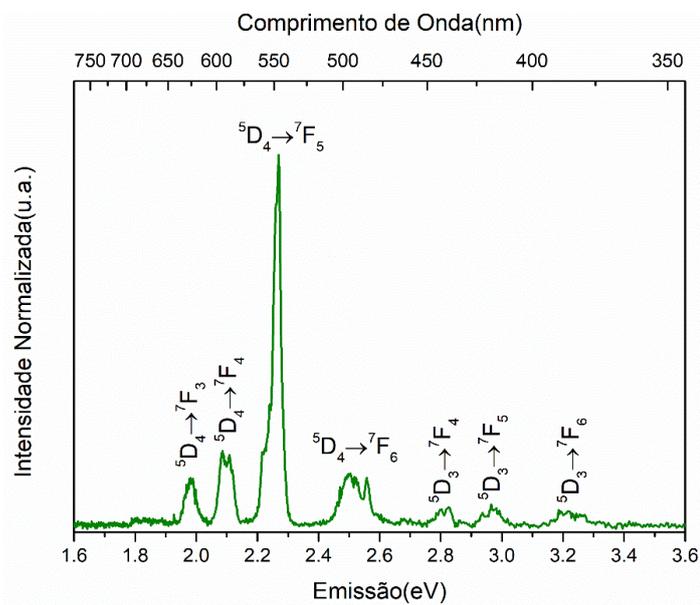
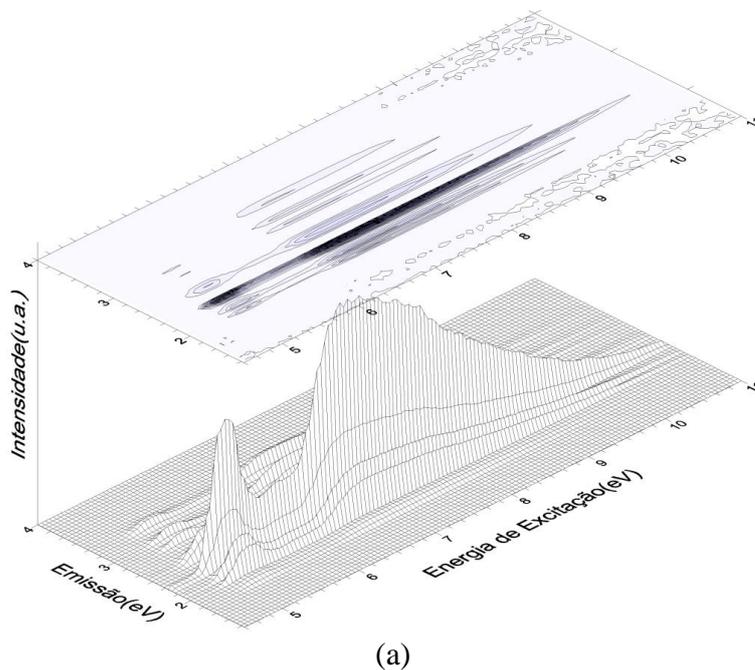


Figura 5.17-Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\% \text{Tb}^{3+}$

A Figura 5.18(a) mostra o espectro de emissão, excitação e intensidade PL medido entre 4,50 e 11,00 eV da amostra dopada com Tb^{3+} e o espectro de emissão (b) excitado em 7.00 eV(177 nm). Os espectros mostram apenas as transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ do Tb^{3+} que indica a presença de apenas um centro luminescente no material.



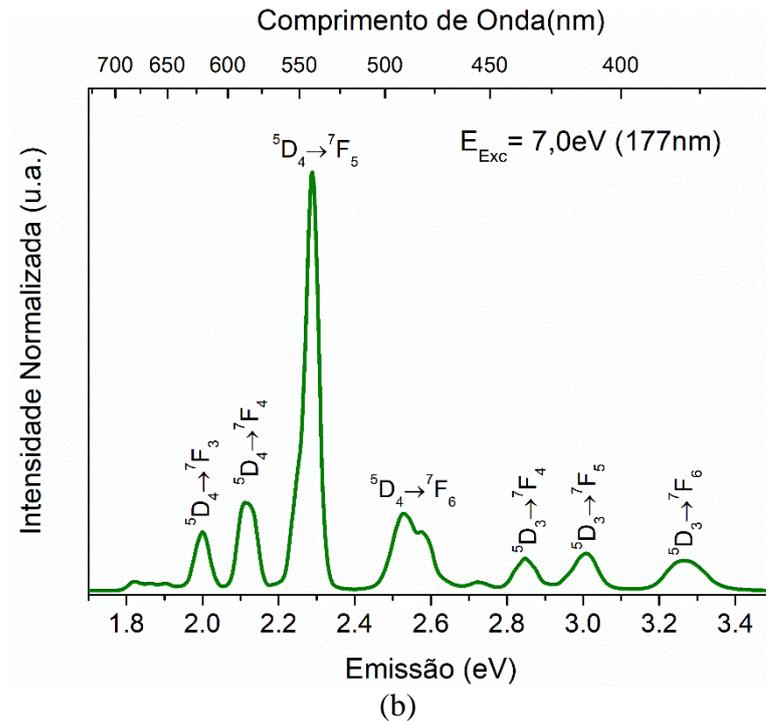


Figura 5.18 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão para amostra de $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$. (b) Espectro de emissão do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ excitado em 7,0 eV(177 nm).

Geralmente o aparecimento das transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ são associadas a concentração de Tb^{3+} . Ocorre que com o aumento da concentração as transições do estado $^5\text{D}_3$ para os estados $^7\text{F}_j$ são gradativamente reduzidas pelo processo de relaxação cruzada [8]. A relaxação cruzada ocorre pelo fato das transições entre os níveis excitados do $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ serem iguais ao alargamento do multipletto $^7\text{F}_{0-6}$ permitindo uma relaxação por transferência multipolar, no qual a diferença em energia é transferida para os níveis mais baixos de outro íon [80]. Entretanto, não é possível afirmar que o aparecimento destas transições esteja relacionado com a concentração sem realizar um estudo dedicado a isso.

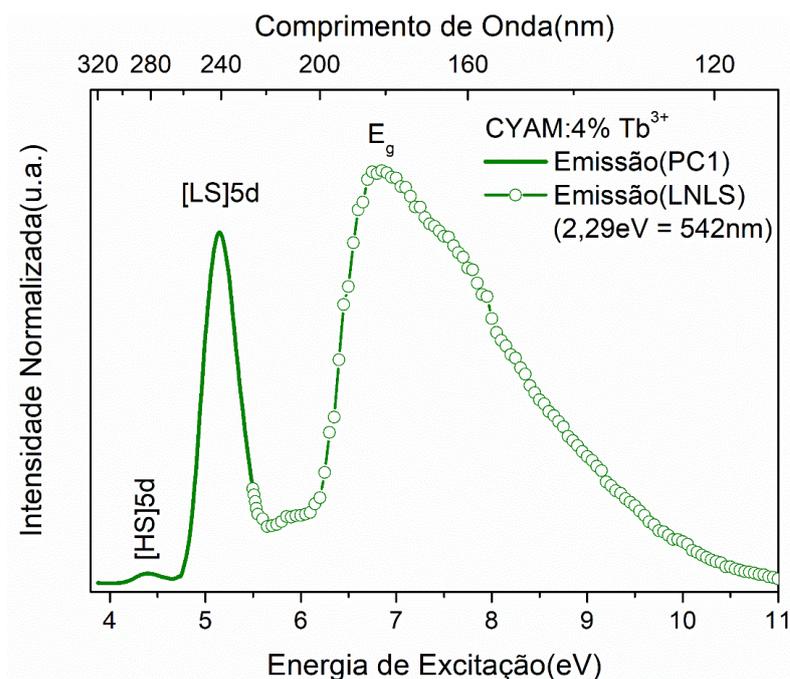


Figura 5.19 - Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ monitorado em 2,29 eV (542 nm)

O espectro de excitação da região de UV à VUV é mostrado na Figura 5.18. A medida na região de UV foi realizada no espectrofluorímetro PC1 da ISS, onde a emissão foi fixada em 2,29 eV(542 nm), que representa a transição intensa $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, e a excitação foi varrida entre 3,9 e 5,5 eV. Na região de VUV o espectro foi extraído da Figura 5.18(a) tal qual foi feito anteriormente. Existe uma região de sobreposição de 1 eV entre os dois espectros que permitiu sobrepor as curvas com um bom grau de confiabilidade.

O espectro de excitação mostra ao menos três bandas bem definidas com máximos em 4,37 (241 nm), 5,13 (283 nm) e 6,75 eV(184 nm). As duas primeiras bandas são relacionadas às transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ do Tb^{3+} *high-spin* e *low-spin* [13,78]. O Tb^{3+} possui 8 elétrons a camada 4f, quando um dos elétrons é promovido da camada 4f para um orbital 5d todos os 7 elétrons restantes no nível 4f possuem os spins paralelos e a multiplicidade do spin é 8. Existem então duas orientações possíveis para o spin do elétron localizado no orbital 5d em relação a camada 4f. No caso em que os spins dos elétrons da camada 4f são paralelos ao localizado no orbital 5d uma configuração *high-spin* é formada. A configuração *high-spin* possui multiplicidade 9 que é menor em energia que a configuração *low-spin*. A configuração *low-spin* é formada quando o spin do elétron localizado no orbital 5d é antiparalelo aos elétrons da camada 4f, neste caso a multiplicidade do spin é 7. As transições do estado fundamental para o orbital 5d no estado *low-spin* não altera o spin dos elétrons e são do tipo *spin-allow* enquanto as transições para o estado *high-spin* são do tipo *spin-forbidden* [81]. Por isso a transição *high-*

spin localizada em 4,37 eV tem intensidade muito menor que a transição *low-spin* localizada em 5,15 eV.

Por fim, semelhante ao que ocorreu com amostra dopada com Ce^{3+} o máximo da terceira banda ocorre também em torno de 6,80 eV na transição entre bandas do material. O pico assinalado como STE também não aparece demonstrando não haver uma dependência entre a formação do éxciton e a emissão do Tb^{3+} . Quando o CYAM:Tb^{3+} é excitado acima da energia de *gap* a intensidade da emissão se torna mais fraca tal qual ocorreu para as outras amostras. Essa queda se deve ao decréscimo da probabilidade de formação do par elétron-buraco por causa da estrutura de bandas interna do material.

5.1.4 CYAM:Eu³⁺

A Figura 5.20 mostra os espectros de emissão RL da amostra CYAM:Eu³⁺ excitada usando como fonte um tubo de raios X de Co K α . São observadas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{j=1,2,4}$ do íon de Eu³⁺ localizadas em 2,10 (590 nm), 2,00 (620 nm) e 1,76 eV (705 nm) respectivamente. A relação entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é importante porque permite determinar se o sítio onde o Eu³⁺ está inserido é de alta ou baixa simetria.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é dominada pelo mecanismo do tipo dipolo magnético e, embora sua intensidade total seja razoavelmente independente do ambiente onde o íon está inserido, a presença de um campo cristalino forte aumenta a separação entre os 3 estados $^7\text{F}_1$ resultando em uma banda de emissão mais larga comparado a materiais com maior simetria [28,82]. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é do tipo dipolo elétrico sendo considerada uma transição hipersensível à simetria local e a natureza dos ligantes [82]. Em matérias com alta simetria local a transição pode não ocorrer ou aparecer com baixíssima intensidade [28]. Devido a sua alta sensibilidade ao campo cristalino essa transição é usada para indicar a simetria local onde o Eu³⁺ está inserido. Levando em consideração estes aspectos podemos afirmar que o sítio cristalográfico onde o Eu³⁺ está inserido é de baixíssima simetria, o que é coerente com o que já foi relatado nas secções 5.1.2 e 5.1.3.

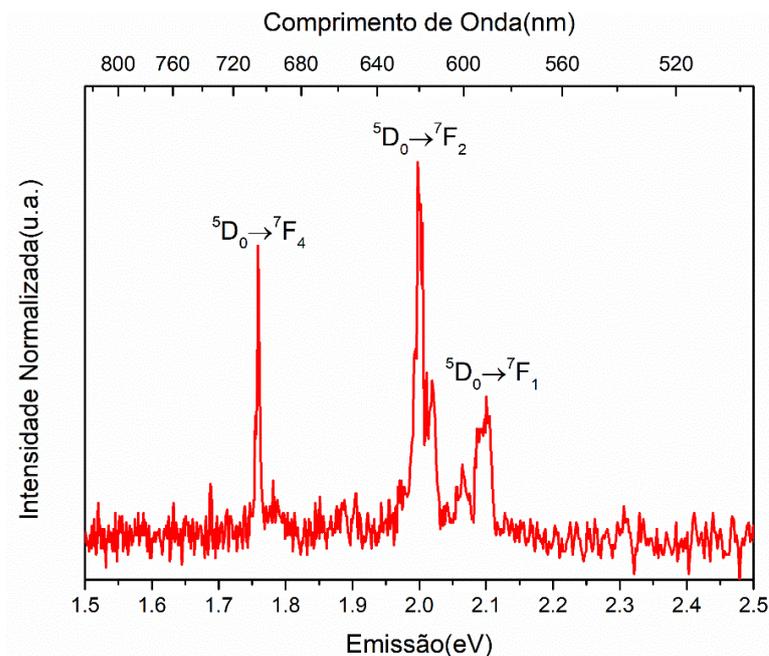


Figura 5.20 - Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\%\text{Eu}^{3+}$

A Figura 5.21(a) mostra o espectro de emissão, excitação e intensidade PL medido entre 4,5 eV e 11,00 eV da amostra dopada com Eu^{3+} . Observando a figura em relação as energias de excitação vemos uma banda larga em torno de 5,1 eV que é relacionada na literatura a banda de transferência de cargas (*Charge transfer band-CTB*). Seguindo o eixo da emissão são observados os picos principais de emissão do Eu^{3+} em todo o espectro já relatados anteriormente e a transição ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_3$. Essa transição é em geral muito fraca e segundo o tratamento dado por Judd-Ofelt ela é tanto proibida por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético [83]. No entanto, quando inserido em um sítio de baixa simetria o campo cristalino inclui uma perturbação que permite a mistura dos estados J tornando a transição permitida por ambos os mecanismos [83,84].

Além dos picos de emissão principal do Eu^{3+} existem ao menos dois outros grupos de emissão na região de menor energia, de 1,3 a 1,7 eV, e outra na região de maior energia, entre 2,4 e 3,4 eV. A Figura 5.21(a) não mostra claramente essas bandas devido a baixa intensidade delas em relação a banda principal. Dois gráficos de curvas de nível foram confeccionados nas regiões entre 1,3 até 1,7 eV e 2,4 até 3,4 eV e estão dispostos na Figura 5.21(b) e (c).

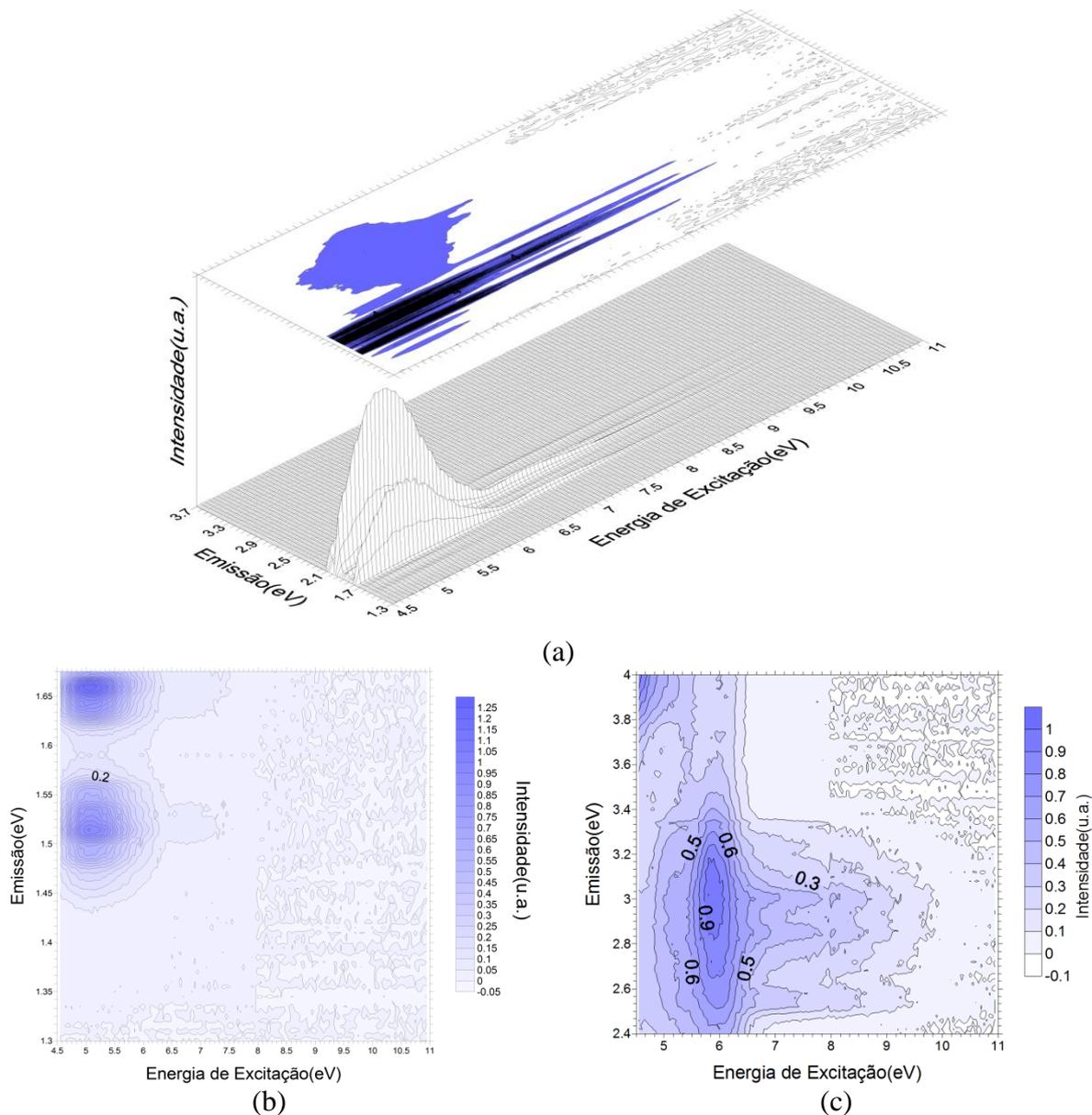


Figura 5.21 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão para amostra de $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$. (b e c) Contorno detalhado das intensidades de fotoluminescência com emissões entre 1,3 e 1,68 eV (b), 2,4 e 4,0 eV (c).

Na Figura 5.21(b) duas bandas de emissão com baixa intensidade estão localizadas na região de menor energia em 1,66 eV (747 nm) e 1,51 eV (821 nm) e seguem a mesma tendência das bandas relacionadas as outras transições do Eu^{3+} . Tais emissões estão relacionadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ que usualmente tem baixa intensidade e não são detectáveis. A banda localizada entre 2,4 e 3,6 eV (Figura 5.21(c)) tem um comportamento diferente pois o seu máximo ocorre em torno de 6 eV e ela não é homogênea em todo o espectro. Esta banda foi nomeada inicialmente banda I e para uma melhor visão sobre o comportamento dela os espectros de emissão excitados em 4,5 eV (início da CTB), 5,1 eV (máximo da CTB), 6,0 eV

(máximo da banda de emissão) e 7,0 eV (próximo a transição interbandas do material) foram separados.

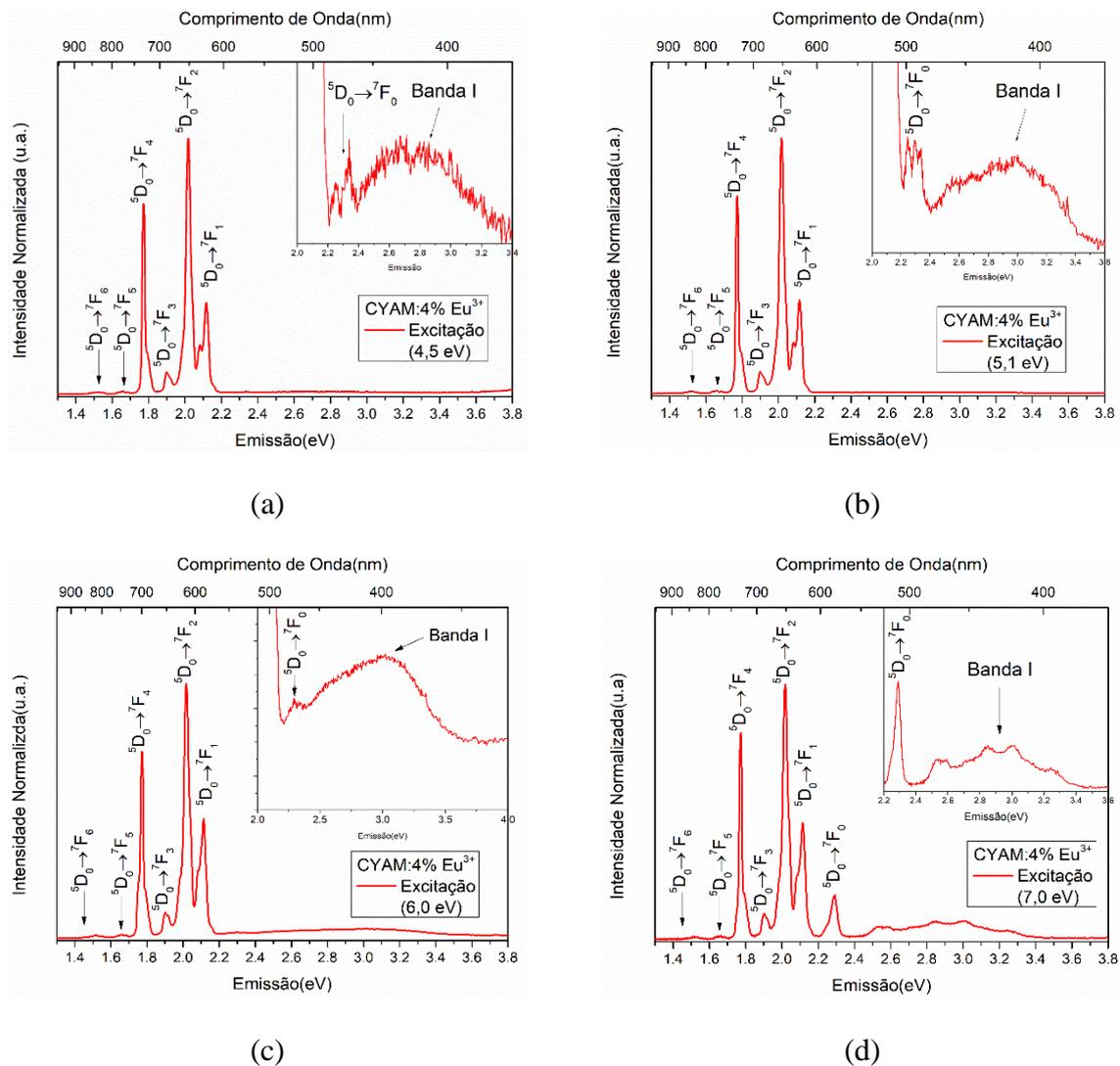


Figura 5.22 - Espectros de emissão do CYAM:Eu³⁺ sob excitação de 4,50 (a), 5,10 (b), 6,00 (c) e 7,00 eV (d). A região entre 2,2 e 3,8 eV é destacada em todos os gráficos para mostrar o comportamento da banda I.

A ampliação da região entre 2,2 e 3,8 eV permite visualizar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ que só aparece em matérias cujo íon esteja em um sítio de baixa simetria. A existência desta transição aponta para um grupo de simetria dentro das seguintes configurações: C_s , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , C_{2v} , C_{3v} , C_{4v} e C_{6v} [84]. Como já foi discutido anteriormente, a simetria do sítio aonde o Eu^{3+} se encontra é baixa, portanto, apenas as simetrias C_s e C_1 devem ser consideradas.

Existem algumas possibilidades para a banda de emissão I destacada na

Figura 5.23. A primeira delas é que se trata de emissões das transições que partem dos estados 5D_1 , 5D_2 ou 5D_3 do íon de Eu^{3+} . Outra possibilidade é que a emissão esteja relacionada

a íons de Eu^{2+} estáveis na matriz. Esta possibilidade se dá pelo fato que o sítio ocupado pelos íons terra raras é o sítio cristalográfico compartilhado entre os íons de $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$, logo tanto o Eu^{3+} quanto o Eu^{2+} podem ocupar o mesmo sítio cristalográfico. Por fim, a emissão pode estar relacionada a defeitos do tipo centro F e F^+ que no CYAM emitem nessa região, como pode ser visto na secção 5.1.1.

Para que as transições de níveis maiores ocorram é necessário excitar os íons de Eu^{3+} a níveis mais energéticos com uma fonte de luz coerente e que seja muito intensa. Além disso, existe uma grande possibilidade de sobreposição das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ com as que vem de níveis mais energéticos. Mesmo assim alguns materiais dopados com Eu^{3+} têm apresentado em seus espectros emissões das transições estados ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$ ou ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, sendo que as transições ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ são escassas [82]. As emissões ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ são observáveis apenas em matrizes com baixa energia de fônons como LaF_3 e NaYF_4 [82], logo como a maioria dos óxidos tem energia de fônons maior as emissões do tipo ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ não seriam visíveis no CYAM. Outro aspecto importante dessas transições é que a temperatura e a concentração de dopante favorecem o *quenching* das transições ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. Considerando que a concentração nominal do dopante é de 4% e que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente a probabilidade de essas emissões aparecerem e serem detectadas são muito baixos.

A segunda possibilidade para explicar a emissão da banda I é que se trate da emissão das transições $5d \rightarrow 4f$ do íons de Eu^{2+} que reduziram. Como os raios iônicos dos íons de Y^{3+} e Ca^{2+} são semelhantes há uma remota possibilidade do íon de Eu^{3+} sofrer uma redução para Eu^{2+} durante a produção do material e este emitir. Entretanto, os estudos conduzidos por Zhang et. al mostraram que mesmo sob a condição de atmosfera redutora nem todo o Eu^{3+} foi reduzido para Eu^{2+} [4]. Além disso, a banda I não parece ter uma forma regular o que pode indicar mais de um centro luminescente tal qual ocorreu com o CYAM não dopado.

Por último, banda I ocorre na mesma região que os centros F e F^+ , mas diferente do que ocorria para o material não dopado ela não muda de forma significativamente. Outro aspecto diferente é que a partir do seu máximo em 6,0 eV a banda se separa em uma banda e três picos bem definidos localizados em 2,56 (484 nm), 2,85 (435 nm), 3,00 (413 nm) e 3,24 eV (382nm). Estes picos parecem não guardar nenhuma relação com os centros intrínsecos e F^+ , porém podem estar relacionados as transições de estados ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ do Eu^{3+} . Relatos na literatura mostram a partir de medidas de ressonância paramagnética (EPR), a presença de centros F^+ na amostra dopada com Eu^{3+} . Dado que a banda tem o seu máximo em 6,0 eV e uma extensão semelhante a encontrada para os centros luminescentes intrínsecos podemos supor

que, diferente das outras amostras dopadas, a amostra CYAM:Eu³⁺ possui além do centro luminescente do íon Eu³⁺ a emissão dos centros F e F⁺ encontrados para o material não dopado. A partir de 6,0 eV, próximo a umas das bandas de excitação dos centros-F e que está acima da CTB, transições de estados de maior energia se tornam possíveis fazendo com que eles emitam. Serão necessárias mais medidas para confirmar uma das hipóteses sugeridas.

O espectro de excitação do CYAM:Eu³⁺ na região de UV à VUV é mostrado na Figura 5.23. A medida na região de UV foi realizada no espectrofluorímetro PC1 da ISS, onde a emissão foi fixada em 2,02 eV(615 nm), que representa a transição intensa ⁵D₀→⁷F₂, e a excitação foi varrida entre 3,9 e 5,5 eV. Na região de VUV o espectro foi extraído da Figura 5.21(a) tal qual foi feito anteriormente. Existe uma região de sobreposição de 1 eV entre os dois espectros que permitiu sobrepor as curvas com um bom grau de confiabilidade.

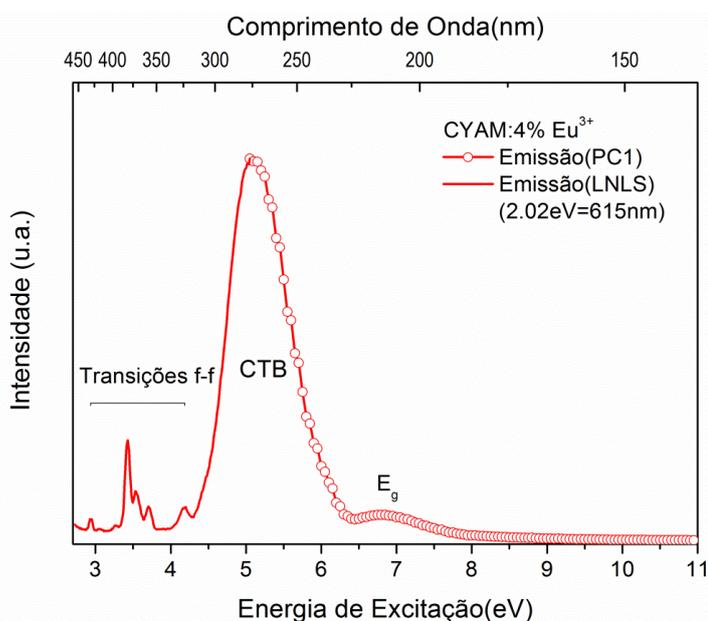


Figura 5.23 - Espectro de excitação do CaYAl₃O₇:Eu³⁺ monitorado em 2,02 eV(615 nm)

O espectro de excitação (Figura 5.23) da amostra CYAM:Eu³⁺ pode ser dividida em três regiões. Na primeira região temos bandas estreitas e bem definidas, apesar de algumas estarem sobrepostas, que assinaladas como transições do nível fundamental ⁷F₀ para o estado excitado do Eu³⁺. A segunda banda localizada em 5,10 eV(243 nm) pode ser assinalada como a banda de transferência de carga (CTB), como relatado anteriormente por Singh et. al. [7]. A CTB guarda uma relação com tipo de anion presente no sólido (F,Cl, Br, I, S e O) [85]. Uma relação linearmente dependente da eletronegatividade η do anion foi proposta por Jörgensen para estimar a energia da CTB e mesmo não levando em consideração a grande variação dessas energias para óxido (até 1,5 eV)

ainda é uma boa estimativa [85]. Para os óxidos essa energia foi estimada em 5,36 eV próximo ao encontrado para o CYAM:Eu³⁺ [85].

A CTB está relacionada à diferença de energia entre a banda de valência do material e o estado fundamental do lantanídeo divalente [86,87]. Para os íons de Eu³⁺ e Yb³⁺ a existência de CTB's são relativamente comuns devido a alta afinidade eletrônica das configurações f^6 e f^{13} que permitem que as CTB's apareçam em valores abaixo das menores configurações $4f^{n-1}5d^1$ [84]. Supondo que o estado inicial do elétron transferido seja o estado no topo da banda de valência, o alargamento da banda de valência deve contribuir para o alargamento da CTB [86]. O elétron é transferido para o Eu³⁺ (0,95Å - para número de coordenação 6) que se torna Eu²⁺ (1,17Å - para número de coordenação 6) que tem raio iônico maior. Isso é seguido por uma forte relaxação na matriz conduzindo a um grande deslocamento de Stokes [86]. A largura média de uma CTB é de 0,91 eV com um desvio padrão de 0,26 eV [86]. A CTB do CYAM:Eu³⁺ é de aproximadamente 1 eV maior que a largura média mas dentro do esperado. Outros fatores contribuem para o alargamento da CTB como, por exemplo, a presença do dopante em mais de um sítio cristalino ou quando o elétron transferido leva o íon divalente a um dos seus estados excitados [86]. Então é de se esperar que quando o elétron seja retirado de qualquer nível dentro da banda de valência a CTB seja bastante larga, caso isso não ocorra pode-se afirmar que o estado inicial da CTB próximo ou está no topo da banda de valência [86]. Considerando que a diferença entre a largura média da CTB em relação à largura encontrada para o CYAM:Eu³⁺ é de 0,9 eV pode-se afirmar que os elétrons estão sendo transferidos da região próxima ao topo da banda de valência.

Após a CTB existe outra banda larga semelhante às encontradas para os outros dopantes. A banda guarda alguma semelhança com a banda encontrada para o material não dopado e está consistente com a energia de *gap* do material. Nessa região a banda I começa a apresentar picos que podem estar relacionados a transições de estados mais excitados do Eu³⁺. Estes estados podem estar relacionados à transição do estado $4f^{n-1}5d^1$ e o mecanismo de emissão do material seriam menos eficientes.

5.1.5 CYAM:Sm³⁺

A emissão RL da amostra CYAM:Sm³⁺ excitada usando como fonte um tubo de raios X de Co K α é mostrada na Figura 5.24. São observadas as transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2, 9/2, 7/2, 5/2}$ do íon de Sm³⁺ localizadas em 1,75 eV (709 nm), 1,91 eV (649nm), 2,06 eV (602nm) e

2,19 eV (566nm) respectivamente. A transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ é permitida tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético e é a mais intensa do espectro. As transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2, 9/2}$ são permitidas por dipolo elétrico e proibidas por dipolo magnético enquanto a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ é permitida apenas por dipolo magnético. As larguras das bandas de emissão indicam que o sítio onde o Sm^{3+} incorporou é de baixa simetria assim como foi para os outros dopantes.

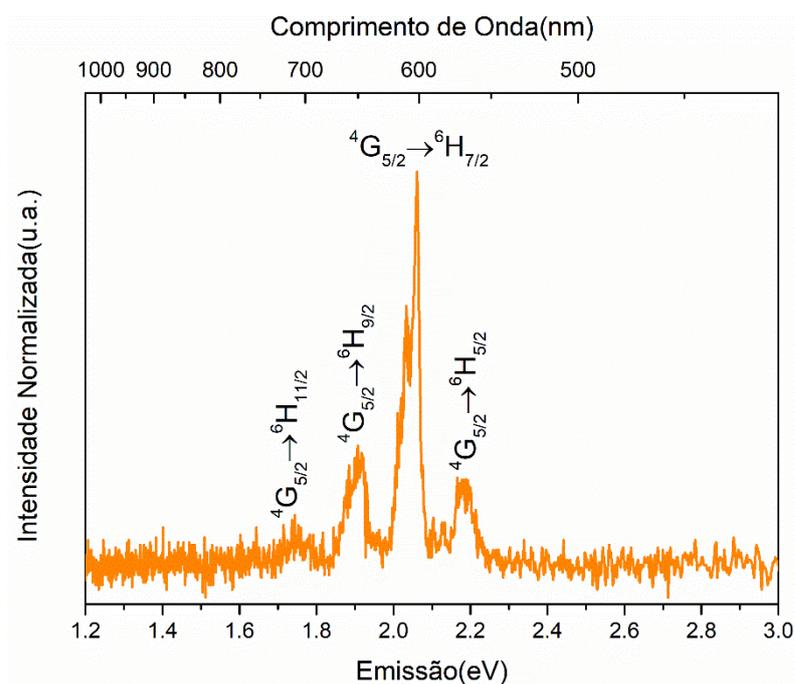


Figura 5.24 - Espectro da emissão RL da amostra $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:4\%\text{Sm}^{3+}$

A Figura 5.25(a) mostra o espectro de emissão, excitação e intensidade PL medido entre 4,5 eV e 11,00 eV da amostra dopada com Sm^{3+} . Observando pelo eixo da excitação vemos uma banda larga em torno de 6,0 eV seguido de pelo menos outras duas bandas. A CTB do Sm^{3+} para o mesmo sólido aparece por volta de 1,0 eV acima da CTB do Eu^{3+} , logo podemos afirmar que a banda centrada em 6,0 eV é a CTB do Sm^{3+} [86].

Uma melhor visualização das emissões principais em relação à energia de excitação pode ser vista no gráfico das curvas de nível entre 1,7 e 2,5 eV. As emissões seguem a mesma tendência do pico relacionado à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, que é a emissão principal para este composto. Seguindo o eixo da emissão são observados alguns picos muito fracos na região abaixo de 2,0 eV e, semelhante ao que aconteceu para o Eu^{3+} , uma fraca banda de emissão localizada entre 2,4 e 3,4 eV apareceu. Não fica claro na Figura 5.25(a) a presença das bandas

citadas devido à baixa intensidade delas em relação às bandas principais. Para uma melhor visualização dessas bandas e seguindo a estratégia usada em gráficos anteriores, foram construídos dois gráficos de curvas de nível, nas regiões entre 1,3 até 1,7 eV e 2,4 até 3,4 eV, que estão dispostos na Figura 5.25(c) e (d).

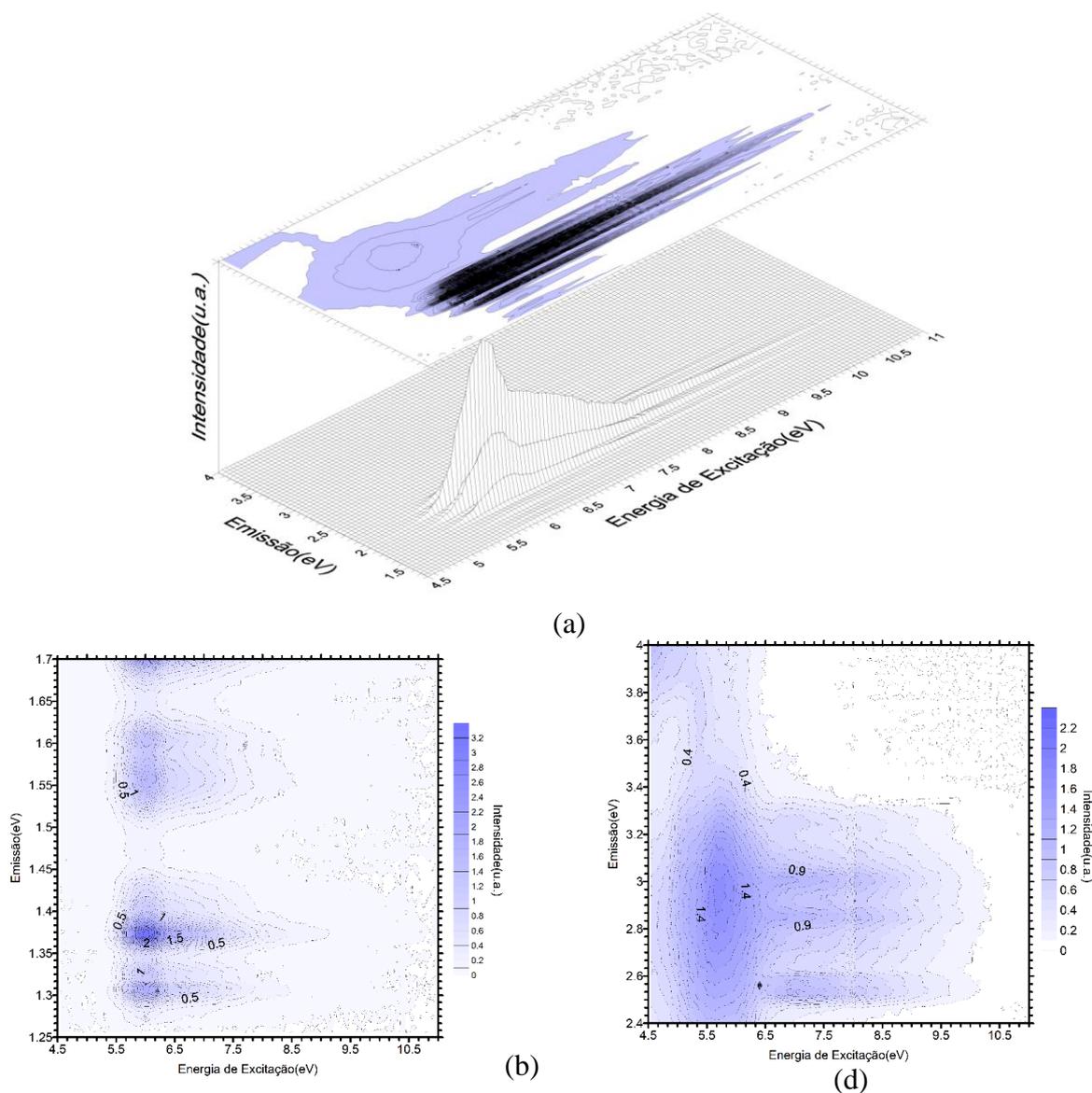


Figura 5.25 - (a) Intensidade fotoluminescente como função das energias de excitação e emissão para amostra de $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$. (b, c e d) Contorno detalhado das intensidades de fotoluminescência com emissões entre 1,25 e 1,7 eV (b), 2,4 e 4,0 eV (c).

Na Figura 5.25 (b) mostra ao menos três bandas com baixa intensidade localizadas em 1,30 (954 nm), 1,37 (905 nm) e por volta de 1,58 eV (785 nm). Estes picos seguem a mesma tendência dos picos principais e são assinalados como as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$. Tais transições são muito fracas em outros espectros e se apresentaram também em outros materiais com baixa simetria local [88]. Outro pico bastante interessante é localizado

na região próximo a 2,3 eV (540 nm) relacionado a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (ver Figura 5.25(a)). O nível ${}^4F_{3/2}$ está situado a aproximadamente 0,93 eV acima do nível ${}^4G_{5/2}$ e pode ser populado em temperatura ambiente [88].

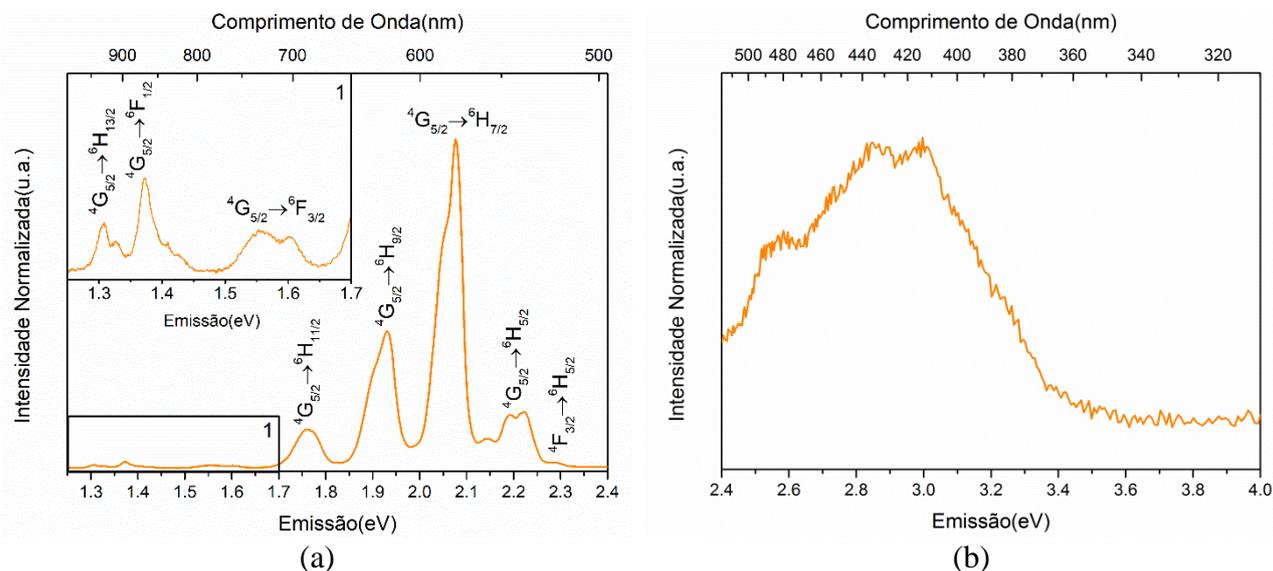


Figura 5.26 - Espectro de emissão do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ excitado em 6,0 eV (207 nm).

A Figura 5.26 mostra o espectro de emissão da amostra $\text{CYAM}:\text{Sm}^{3+}$ excitado em 6.0 eV, região da CTB do Sm^{3+} para este material. O espectro da Figura 5.26(a) mostra as emissões principais e no destaque as emissões devido as transições para os níveis ${}^6F_{1/2}$ e ${}^6F_{3/2}$. Na Figura 5.26 pode ser vista uma banda de emissão em torno de 2.80 eV. Esta banda possui um comportamento semelhante ao apresentado pela banda I no $\text{CYAM}:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 5.21). Assim como ocorreu anteriormente a banda surge larga e sem picos definidos e após a CTB começam a surgir picos que podem estar relacionados a transições mais energéticas. Entretanto, existem algumas diferenças para esta banda. Enquanto o máximo da banda para o Eu^{3+} ocorre após a CTB o máximo da emissão desta banda no Sm^{3+} ocorre em 5.8 eV alguns meV antes da CTB. Podemos supor as três hipóteses relacionadas anteriormente e testá-las assim como será feito para o Eu^{3+} . Os indícios até o momento são inconclusivas no que se refere a esta banda.

O espectro de excitação do $\text{CYAM}:\text{Sm}^{3+}$ na região de UV à VUV é mostrado na Figura 5.27. A medida na região de UV foi realizada no espectrofluorímetro PC1 da ISS, onde a emissão foi fixada em 2.07 eV (598 nm), que representa a transição intensa ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, e a excitação foi varrida entre 2,5 e 5,5 eV. Na região de VUV o espectro foi extraído da Figura 5.25(a) tal qual foi feito anteriormente. Existe uma região de sobreposição de 1 eV entre os dois espectros que permitiu sobrepor as curvas com um bom grau de confiabilidade.

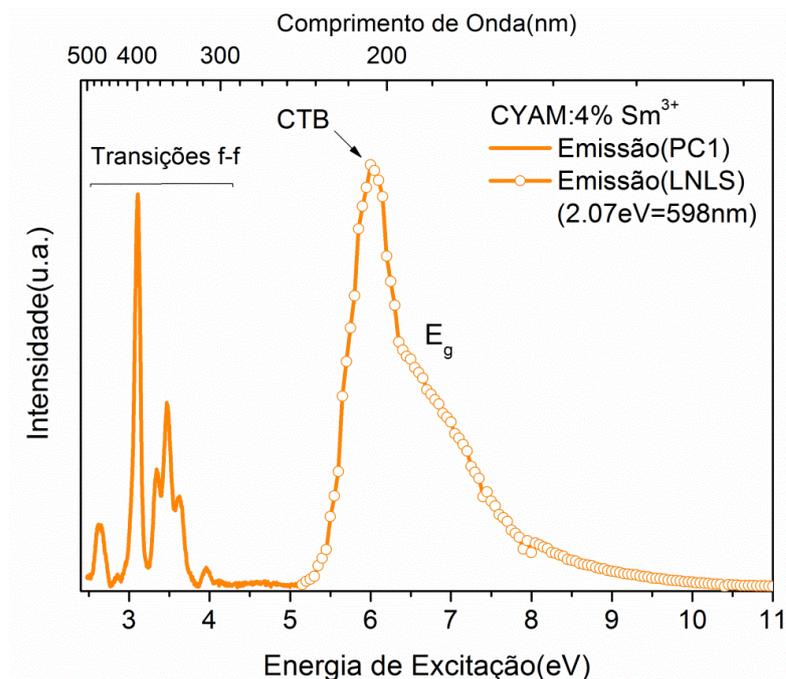


Figura 5.27 - Espectro de excitação do $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ monitorado em 2.07 eV(598nm)

O espectro de excitação (Figura 5.27) da amostra $\text{CYAM}:\text{Sm}^{3+}$ pode ser dividida em três regiões. Na primeira região temos bandas estreitas e bem definidas que são assinaladas como transições $4f-4f$ do Sm^{3+} . A segunda banda localizada em 6,00 eV(207nm) pode ser assinalada como a banda de transferência de carga (CTB), como relatado anteriormente. Observando a largura da banda nota-se que ela é menor que a CTB do Eu^{3+} e isso pode indicar que não apenas a CTB esteja neste local, mas também as transições do tipo $f-d$. Há relatos na literatura para o NaYP_2O_7 que mostram ser possível a existência dos dois tipos de transição desde que os níveis estejam muito próximos [89]. Sabe-se também que para a maior parte dos íons terra raras, principalmente aqueles que se localizam no meio da série dos lantanídeos, a banda de transferência de carga e as transições $f-d$ se sobrepõem de forma a não ser possível determinar qual seriam os picos relacionados as transições ou a CTB [90]. Na terceira região encontra-se uma banda larga que é associada a energia de *gap* do material já relatado para os outros dopantes.

5.1.6 Esquema de níveis de energia

Conhecer a estrutura de bandas de um determinado material permite uma melhor visão das suas propriedades luminescente. Através das posições dos níveis do centro luminescente

em relação às bandas de valência ou condução do material é possível prever ou melhorar as características luminescentes dos materiais dopados para uma determinada aplicação. Levando em consideração este aspecto Dorenbos *et. al.* desenvolveram um método que consegue prever com certa confiabilidade a posição dos níveis de energia dos íons terra raras em relação ao topo da banda de valência de um composto [79,85,86,87]. O método é construído a partir de dados experimentais e conhecimentos teóricos da literatura [87]. Ele tem sido aplicado com sucesso para uma série de compostos e permite estabelecer com razoável incerteza como estão dispostos os níveis do íons lantanídeos na estrutura de bandas do material [79,85,86,87,89]. Com ele é possível construir um diagrama com os níveis de energia da matriz conhecido como *Host referred Binding Energy*(HRBE). Este diagrama é bastante útil por que permite [12,3,11,91].

Para a construção desse método os dados dos espectros de excitação, energia de *gap* e energia de criação do exciton de mais de 1000 diferentes compostos inorgânicos foram levados em consideração [87]. O método tem sido aplicado com sucesso para compostos como $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ [92], NaYP_2O_7 [89] e YBO_3 [93] tendo previsto com um grau pequeno de erro a localização dos níveis dos lantanídeos.

Para facilitar o entendimento do método a nomenclatura $E_{sub}^{sup}(n, Q, A)$ foi adotada. Nesta nomenclatura a parte subscrita denota os estados iniciais e finais envolvidos na transição como, por exemplo, $f-d^l$ representa a diferença de energia entre o estado fundamental $4f$ e o primeiro estado $5d$ ou VC que representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A parte sobrescrita indica que tipo de transferência ocorre como CT relacionada a uma transferência de carga ou *ex* quando o éxciton da matriz está envolvido. O símbolo n representa o número de elétrons na camada $4f$ antes da transição, Q a carga do lantanídeo antes da transição e A qual o material envolvido [87].

O primeiro passo do para construção do diagrama é conhecer a posição dos estados fundamentais $4f$ para os íons divalentes. Esta informação pode ser obtida partindo da energia determinada para a banda de transferência de carga do íon de Eu^{3+} , que ao receber o elétron se torna Eu^{2+} vindo a emitir logo em seguida. As posições em energia das CTB's dos íons lantanídeos apresentam uma variação característica e sistemática com o número de elétrons disponíveis na camada $4f$ [86,87]. Uma vez que esta seja determinada para um lantanídeo é possível prever a CTB para qualquer dos outros. Com as informações para o íon de Eu^{3+} são mais abundantes na literatura a posição em energia das outras bandas é determinada por ele [87]. A equação 5.2 é utilizada para determinar a posição em energia das outras bandas:

$$E^{CT}(n,3+,A) = E^{CT}(6,3+,A) + \Delta E^{CT}(n+1,7,2+) \quad 5.2$$

onde $E^{CT}(n,3+,A)$ é a energia da CTB de um lantanídeo, ou seja, é a diferença em energia entre o nível 4f do íon divalente e o topo da banda de valência. O termo $E^{CT}(6,3+,A)$ representa o máximo da CTB observada experimentalmente e $\Delta E^{CT}(n+1,7,2+)$ é a média das diferenças entre a CTB de um íon lantanídeo em relação ao íon de Eu^{3+} em um mesmo composto (ver [87]). A CTB do íon de Eu^{3+} na matriz do CYAM está localizada em 5,1 eV (ver secção 5.1.4) logo é possível estimar as CTB's para os outros dopantes conforme a equação 5.2. As CTB's calculadas bem como as obtidas experimentalmente por esse e outros trabalhos estão disponíveis na Tabela 5.5.

Posicionando os níveis fundamentais dos íons divalentes é necessário conhecer a posição em energia dos níveis fundamentais dos íons trivalentes. Utilizando de outras técnicas e do fato que existe uma variação característica e sistemática dos níveis fundamentais com o número de elétrons disponíveis na camada 4f foi possível montar um conjunto de valores (ver [87]) que representa a variação dos níveis fundamentais dos lantanídeos trivalentes em relação ao Eu^{2+} [79]. Logo, basta conhecer a posição em energia do nível fundamental do Eu^{3+} para que se conheçam todos os outros. A diferença entre o nível fundamental do Eu^{2+} em relação ao Eu^{3+} é a energia de correlação, também chamada de energia de repulsão Coulombiana, dada pela equação:

$$U(6,A) = E_{4f}(7,2+,A) - E_{4f}(6,3+,A) \quad 5.3$$

Esta energia depende do tipo de ligante e geralmente é determinada experimentalmente. Para óxidos as energias estão tipicamente na faixa entre 7,2 e 6,4 eV, enquanto para fluoretos ela é encontrada entre 7,7 e 7,3 eV. Os valores de $U(6,A)$ eram geralmente determinados experimentalmente o que gerava uma dificuldade na aplicação do método. No entanto, em trabalhos recentes foi construída uma relação empírica entre $U(6,A)$ e o deslocamento do centroide (ε_c) para o íon de Ce^{3+} que é dado pela equação 5.4 [79,94]:

$$\varepsilon_c = 6,35 - \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 E_{fd^i}(1,3+,A) \quad 5.4$$

onde 6,35 eV é a energia média dos estados 5d no Ce^{3+} gasoso [87]. Essa relação amplia as possibilidades do modelo porque as transições 4f-5d do Ce^{3+} são as mais estudadas de todos os terra raras. Os motivos para isso são: primeiro, o íon de Ce^{3+} tem um elétron na camada 4f conduzindo ao mais simples espectro de excitação 4f-5d; segundo, as energias das transições 4f-5d são as menores entre todos os íons lantanídeos trivalentes [79,87]. A interação entre os elétrons 5d do Ce^{3+} e o campo cristalino afeta os níveis de energia como ilustrado na figura.

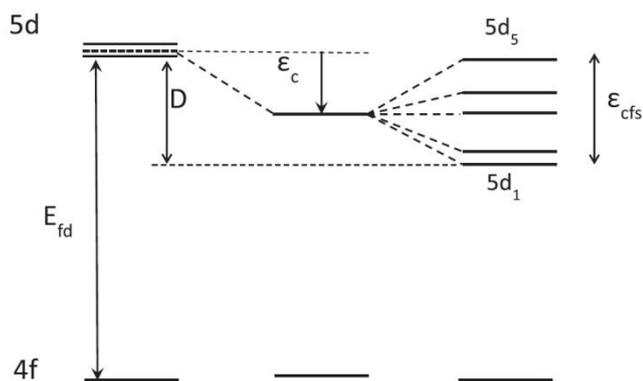


Figura 5.28 - Efeito do desdobramento do campo cristalino e do deslocamento do centroide nos níveis de energia 5d do Ce^{3+} [87].

Dependendo da simetria local onde o íon está inserido os níveis ${}^5D_{5/2,3/2}$ do Ce^{3+} livre podem separar em até cinco diferentes níveis. No mais, a energia média dos estados 5d se deslocam para energias menores [87]. A relação empírica entre o centroide e a energia de correlação é [79]:

$$U(6, A) = 5,44 + 2,83e^{\epsilon_c(1,3+,A)/2,2} \quad 5.5$$

Para muitos compostos os valores do centroide podem ser determinados com muito mais precisão (tipicamente $\pm 0,05$ eV) que os valores da energia de correlação (tipicamente $\pm 0,2$ eV) [79]. Utilizando os dados presentes na literatura Dorenbos calculou para o CYAM o deslocamento do centroide, posicionado em 1,79 eV, e a energia de correlação que foi de 6,7 eV [79]. Com a energia de correlação do CYAM os níveis 4f fundamentais dos lantanídeos puderam ser previstos. As posições em energia dos estados fundamentais 4f para os lantanídeos divalentes e trivalentes compõe o diagrama HRBE mostrado na Figura 5.29.

Tendo as energias dos estados fundamentais 4f de cada lantanídeo trivalente é possível a partir da energia da primeira transição f-d fixar as posições relativas dos estados 5d para cada íon lantanídeo. Em tese a energia das transições f-d para o íon livre no vácuo já permitiram determinar a posição em energia dos estados $5d^1$. Entretanto a combinação do desdobramento

spin-orbita e do campo cristalino com o deslocamento do centroide (Figura 5.28) leva a uma redução do nível $5d^1$ quando o lantanídeo se encontra em um composto. Essa quantidade é conhecida como *redshift* ou depressão. Para o íon de Ce^{3+} a depressão é definida por:

$$D(1,3+, A) = 6,12 + E_{fd^1}(1,3+, A) \quad 5.6$$

A *depressão* é uma boa aproximação para todos os lantanídeos e é provado que $D(n, 3+, A) = D(1, 3+, A) \equiv D(3+, A)$, ou seja, o *depressão* do íon de Ce^{3+} pode ser utilizado para todos os outros lantanídeos trivalentes. A transição $4f-5d^1$ está localizada em 3,44 eV logo a *depressão* para a matriz do CYAM foi estimado em 2.68 eV. Com esse dado é possível prever as transições $4f-5d^1$ para todos os lantanídeos trivalentes usando a equação 5.7:

$$E_{fd^1}^{s.a.}(n,3+, A) = E_{fd^1}^{s.a.}(n,3+, free) - D(1,3+, A) \quad 5.7$$

onde os sobrescrito *s.a.* significa que a primeira transição $4f-5d$ permitida por spin é a considerada [87]. A posição em energia das transições $4f-5d$ para todos os lantanídeos encontradas utilizando este método estão dispostas na Tabela 5.5 bem como as transições encontradas na literatura. A posição dos níveis em relação às bandas de valência e condução do CYAM estão dispostas na Figura 5.29. Os níveis $4f$ dos lantanídeos trivalentes foram usados como base para posicionar os níveis $5d$.

Para os níveis $5d$ dos lantanídeos divalentes a situação é análoga aos trivalentes. Semelhante aos lantanídeos trivalentes é possível definir um *depressão* $D(2+,A)$ independente para todos os lantanídeos divalentes [87]. Existe uma correlação entre ambos e após analisar vários dados uma relação linear foi obtida [31,87]:

$$D(2+, A) = 0,64D(3+, A) - 0,233eV \quad 5.8$$

isso implica que a primeira energia de absorção do Eu^{2+} pode ser estimada pelo *depressão* do Ce^{3+} e a partir disso para todos os lantanídeos divalentes com um desvio padrão de $\pm 0,15$ eV [87], para a matriz do CYAM ela foi estimada em 1,48 eV. A posição dos níveis $5d$ dos lantanídeos divalentes em relação às bandas de valência e condução do CYAM estão dispostas na Figura 5.29. Analogamente ao que foi feito para os lantanídeos trivalentes os níveis $4f$ dos lantanídeos divalentes foram usados como base para posicionar os níveis $5d$.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos através do método comparando-os com os resultados tanto da literatura quanto os apresentados nas secções anteriores desta tese. As transições observadas experimentalmente para os íons de Tb^{3+} e Pr^{3+} mostram um bom acordo, com diferença abaixo de 0,25 eV entre o teórico e o experimental. Para o íon de Sm^{3+} temos que as um erro um pouco maior, em torno de 0,35 eV se considerarmos a CTB e 0,66 eV se for considerada uma transição $4f-5d$. O diagrama em si não responde a dúvida levantada na secção 5.1.5, mas dá um forte indício que a transição observada é realmente a banda de transferência de carga. Outro fato importante a ser citado é que a energia de formação de éxciton, em torno de 6,5 eV, está também muito próximo as duas bandas e seria muito difícil separá-la. Deve-se levar em consideração também que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e a sobreposição das bandas nesse caso deve ser considerada. Medidas de fotoluminescência em baixa temperatura podem ser realizadas no futuro para tentar separar as bandas.

Tabela 5.5 - Posições em energia observadas e previstas para a primeira transição $4f-5d$ (permitida por spin) e para a banda de transferência de carga dos íons lantanídeos trivalentes na matriz do CYAM.

Ln^{3+}	n	$E_{fd}(obs)$	$E_{fd}(prev)$	$E^{CT}(obs)$	$E^{CT}(prev)$
La	0	-	-		10.71
Ce	1	3.44	3.44		9.23
Pr	2	5.17	4.95		7.97
Nd	3		6.24		7.53
Pm	4		6.56		7.44
Sm	5		6.66	6.00	6.35
Eu	6		7.82	5.10	5.10
Gd	7		9.12		9.66
Tb	8	5.15	5.1		8.31
Dy	9		6.57		7.37
Ho	10		7.42		7.50
Er	11		7.18		7.68
Tm	12		7.07		6.82
Yb	13		8.21		5.533

A vantagem de ter um diagrama de níveis de energia é que este permite uma melhor visão sobre os mecanismos luminescentes de um determinado material, por exemplo, para o $CYAM:Ce^{3+};Pr^{3+}$. Neste caso a codopagem com Ce^{3+} apresenta uma eficiência significativa com o aumento deste codopante na matriz [3]. Observando o diagrama na Figura 5.29 é possível notar que os níveis $5d$ fundamentais do Ce^{3+} e Pr^{3+} estão localizados próximo ao topo da banda

de condução, ou seja, a relação de troca não deve ocorrer entre os níveis dos próprios íons, como é o caso do CYAM:Eu³⁺;Sm³⁺ [26], mas através da banda de condução.

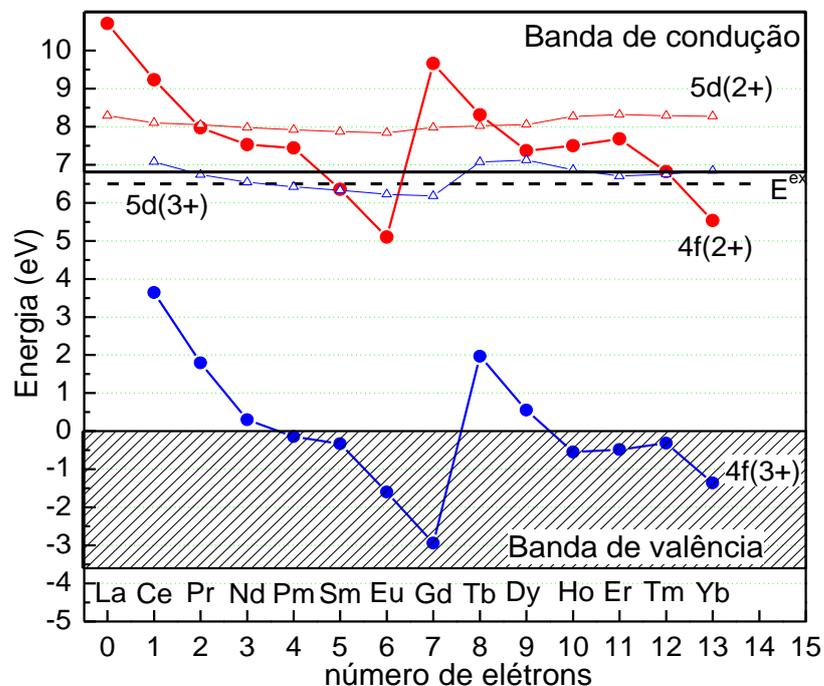


Figura 5.29 - Esquema de níveis de energia do CaYAl₃O₇.

Outro exemplo é o mecanismo de troca que existe entre os íons de Ce³⁺, Tb³⁺ no CYAM. Ambos possuem seus níveis fundamentais 5d na banda de condução do material o que facilita a troca de elétrons entre os seus orbitais. Como uma consequência desta troca os dois centros emitem quando o elétron é excitado do nível fundamental do Ce³⁺ para a o nível 5d excitado como relatado na literatura [12].

Para todas as amostras dopadas não foi verificada a emissão e nem a presença da banda de excitação do STE mostrado na secção 5.1.1. Um dos motivos que podem ser apontado é o fato do STE não ser estável a temperatura ambiente, logo se sua emissão teria intensidade muito menor que a emissão do dopante e, portanto, não seria perceptível dentro dos parâmetros experimentais utilizados. Entretanto, não se pode dizer o mesmo da banda de excitação do STE por que nesse caso o par elétron-buraco se recombina e transfere um fóton que irá excitar o centro luminescente. Para o caso do CYAM, dentro das condições experimentais testadas, essa emissão deve ocorrer em 4,40 eV. Seguindo o esquema apresentado na Figura 5.29 vemos que

essa energia não é o suficiente para promover o elétron para os níveis excitados do Tb^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} , então esses centros não emitem por que a energia cedida pela recombinação do par não é suficiente. Para o caso do Ce^{3+} a energia é cerca de 1eV maior, ou seja, o pacote de energia não é ressonante e isso diminui a probabilidade da excitação do centro luminescente.

Por fim, o modelo proposto por Yamaga *et. al.* para a luminescência persistente do $CYAM:Ce^{3+}$ pressupõe que o nível fundamental do Ce^{3+} está localizado no meio da banda proibida e que centros F auxiliariam no armadilhamento de elétrons. Os resultados obtidos na secção 5.1.2 desta tese mostra que foram detectados tempos de vida característicos para centros F^+ enquanto o diagrama de níveis de energia mostra claramente o nível fundamental do Ce^{3+} localizado no meio da banda proibida do material. O modelo também pressupõe a formação de buracos auto-armadilhados (*self-trapped hole-STH*) em um sítio de Al^{3+} , em baixa temperatura, que se deslocariam para os níveis fundamentais do Ce^{3+} formando Ce^{4+} em temperatura ambiente. Neste caso o fato do nível do Ce^{3+} estar relativamente distante da banda de valência tornaria a emissão mais difícil. No entanto, foi verificada uma componente de longa duração nos resultados dessa tese. Talvez o mecanismo proposto não tenha levado em consideração a presença dos íons de Oxigênios intersticiais que ao capturar um buraco pode se associar a um ion de O da matriz formando um centro V_k . Este centro seria responsável tanto pelas emissões abaixo de 2 eV no material não dopado quanto pela etapa que antecede a emissão do Ce^{3+} . Para confirmar esta hipótese serão necessários mais dados experimentais.

6 Conclusão

Como uma conclusão geral deste trabalho pode-se dizer que foram encontrados os parâmetros de síntese do CaYAl_3O_7 (CYAM) via método Pechini bem como se determinou novas propriedades luminescentes do material. O estudo dos parâmetros de síntese se iniciou com um conjunto de análises térmicas cujos resultados mostraram que os eventos relacionados a cristalização do material ocorrem entre 900°C e 1000°C . Conhecendo estes resultados as amostras não dopadas foram calcinadas entre 800°C e 1000°C em um patamar de 4h e as fases obtidas foram analisadas via difração de raios-X. Essas análises mostraram que primeiro os óxidos bases são formados para depois obtermos a 1000°C a fase desejada. O mesmo tratamento térmico foi feito para as amostras dopadas onde se pode confirmar a fase do CYAM para todas. Seguida a caracterização estrutural das amostras foram feitas medidas de microscopia eletrônica de varredura para a amostra não dopada que mostraram partículas produzidas por este método possuíam tamanho submicrométricas e tinham formato irregular devido ao efeito de coalescência.

A amostra de CYAM não dopada apresentou um conjunto de bandas de emissão que foram caracterizadas coletando os espectros de emissão desde a região de UV até a VUV. As medidas foram realizadas excitando a amostra entre 4,5 e 10,0 eV, com um passo de 0,05 eV. Medidas de radioluminescência, excitando na borda K do Ca e utilizando um tubo de Cu como fonte policromática, também foram utilizadas nessa caracterização.

Determinou-se através dos experimentos que a emissão intrínseca principal é composta por três bandas localizadas em 2,57, 2,94 e 3,23 eV que se sobrepõe modificando o formato da banda principal a depender da energia de excitação. Além dessas bandas foram encontradas bandas localizadas em 1,55, 1,87, 4,15 e 4,40 eV. Devido à grande sobreposição das bandas principais e da baixa intensidade das bandas secundárias os espectros de excitação não eram confiáveis. Para solucionar este problema as bandas foram decompostas em picos gaussianos e foi calculada a área desses picos com um passo de 0,2 eV e na região entre 6,4 e 6,8 eV o passo foi de 0,1 eV. Um gráfico foi construído relacionando todas essas áreas e assim foi possível determinar aonde acontecem às bandas de excitação para cada um dos picos. A análise desse gráfico permitiu determinar a emissão em 4,40 eV como emissão do éxciton auto-armadilhado(STE) e 6,5 eV como energia necessária para formação do mesmo. Foi possível determinar também que a energia de gap do material está em torno de 6,8 eV algo não relatado na literatura até este trabalho.

Além disso, foram realizadas medidas de tempo de vida conduzidas na região de UV e excitando na borda K do Ca. Os tempos característicos encontrados mais os dados obtidos nos

espectros de emissão e excitação foram comparados com os dados da literatura (ver Tabela 5.2). Pode-se afirmar que a luminescência era devido a centros F e F⁺ presentes nos materiais e que a variação na intensidade e forma da banda tinha relação com qual centro era excitado naquela energia. Os dados de tempo de vida, emissão e excitação permitiram adicionar uma linha de valores para os diferentes centros do material (última linha da ref) que permitirão aos futuros trabalhos determinar os mecanismos de emissão luminescentes do CYAM. Além disso, as outras bandas localizadas em 1,55 e 1,85 eV provavelmente estão relacionadas a armadilhas de buracos e não foi possível determinar a natureza da banda localizada em 4,15 eV.

Os espectros RL e PL da amostra CYAM:Ce³⁺ mostraram uma banda localizada por volta de 2,88 eV (430 nm) relacionada às transições dos estados excitados 5d¹ para o duplete do estado fundamental ²F_{5/2;7/2} do Ce³⁺, como é relatado na literatura para este material [5,6,2]. A banda foi decomposta em dois picos gaussianos relacionados a cada uma das transições. Isso permite concluir que o íon de Ce³⁺ foi incorporado na matriz do CYAM em um único sítio. Por comparação de raio iônico chegou-se à conclusão que se trata do sítio compartilhado entre os íons de Y³⁺ e Ca²⁺.

O espectro de excitação mostrou duas bandas bem definidas. A primeira, com máximo em 3,44 eV, relacionada a uma das transições 4f→5d do Ce³⁺ e a outra com máximo em torno de 6,80 eV relacionada a energia de *gap* do material. Entre estas duas bandas existem mais quatro bandas em 4,65, 4,93 e 5.37 eV que foram relacionadas às transições 4f→5d do Ce³⁺. Observando a simetria do sítio em que o Ce³⁺ está inserido pode-se estimar que os níveis $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} devem representar as bandas de menores energias e que os níveis d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} devem ser representados pelas bandas localizadas entre as duas bandas principais.

Foram realizadas medidas de tempo de vida excitando a amostra em duas energias em 3,40 e 4,70 eV. Em ambas as medidas foram detectados três tempos de vida, um entre 4 e 6 ns relacionados a emissão de centros F⁺, outro com ~31 ns relacionado a transição dos estados 5d para o duplete ²F_{5/2;7/2} e um terceiro de longa duração cujo o mecanismo responsável envolve o armadilhamento de um elétron por uma vacância de O e a captura do buraco pelo nível fundamental do Ce³⁺. A recombinação ocorre quando o elétron tunela para o nível do Ce³⁺ que vai para o nível excitado emitindo logo em seguida.

Para a amostra CYAM:Tb³⁺ os espectros RL e PL mostraram as transições ⁵D₃→⁷F_j e ⁵D₄→⁷F_j relativas ao Tb³⁺. As bandas de emissão largas devem-se a degenerescência causada pela baixa simetria local do sítio onde o dopante está inserido. O espectro de excitação mostrou

a existência de bandas localizadas em 4,37, 5,13 e 6,80 eV. As duas primeiras bandas estão relacionadas às transições 4f-5d do tipo high-spin e low-spin, respectivamente. A terceira banda está relacionada a transição entre bandas do material.

No espectro RL da amostra dopada com Eu^{3+} foram observadas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{j=1,2,4}$ do íon de Eu^{3+} . Diferente do que ocorre para materiais cujo dopante está inserido em um sítio com simetria de inversão o pico referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é mais intenso que o referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. No espectro PL foram além das três transições citadas anteriormente as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5,6}$ que só são visíveis no caso do íon de Eu^{3+} ocupar um sítio de baixa simetria. A presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ mais o fato das transições ${}^7\text{F}_{5,6}$ só acontecerem em sítios de baixa simetria conduzem que as simetrias C_s e C_1 são as prováveis simetrias do sítio.

Além dessas transições o espectro também mostrou uma banda localizada em entre 2,20 e 3,80 eV e com máximo de excitação em 6,00 eV. Três hipóteses foram formuladas para explicar tal banda. A primeira delas é que se trata de emissões das transições que partem dos estados ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$ ou ${}^5\text{D}_3$ do íon de Eu^{3+} . Outra hipótese é que seria a emissão de íons de Eu^{2+} que reduziram devido ao ambiente onde íon estava inserido. A terceira é que se trataria de emissões devido a centros F^+ presentes no material o que está em linha com os relatos de Singh *et. al.* [7]. O aparecimento de bandas de emissão mais estreita acima da banda de transferência de carga pode estar relacionado às transições de estados de maior energia. Serão necessárias mais medidas para confirmar uma das hipóteses sugeridas.

O espectro de excitação foi dividido em três regiões para ser mais bem compreendido. Na primeira região foram identificadas bandas estreitas e bem definidas relacionadas as transições 4f-4f do Eu^{3+} . Na segunda região uma banda larga com máximo em 5.10 eV foi assinalada como a banda de transferência de carga. Considerando a largura da banda de condução pode-se afirmar que os eletros estão sendo transferidos da região próxima ao topo da banda de valência para o nível fundamental do Eu^{2+} . A última região está relacionada a transição entre as bandas de valência e de condução.

Para a amostra dopada com Sm^{3+} o espectro de emissão RL mostrou as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2, 9/2, 7/2, 5/2}$ com destaque ao fato das bandas de emissão referentes a estas transições serem largas. A transição mais intensa foi a ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ que é permitida tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético. No espectro PL além das transições principais as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$ também foram observadas o que indica que

o sítio é de baixa simetria. Como a medida foi feita em temperatura ambiente o nível ${}^4F_{3/2}$ foi populado permitindo a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$. Semelhante ao que ocorreu ao íon de Eu^{3+} o espectro de emissão PL apresentou uma banda em torno de 2,8 eV que pode estar relacionado a emissão de centros F, emissão de íons de Sm^{2+} ou transições de níveis de maior energia.

Tal como foi feito para o Eu^{3+} o espectro de excitação foi separado em três regiões. Na primeira região foram identificadas bandas relacionadas às transições $f-f$ do íon de Sm^{3+} , na segunda uma banda larga que pode ser tanto a banda de transferência de carga quanto uma transição $f-d$. Por último, na terceira região foi identificada a banda relacionada a energia de *gap* do material. Em nenhum dos dopantes foram encontradas bandas que pudessem ser aferidas ao éxcitons auto-armadilhados.

Com os dados obtidos dos espectros de excitação do material dopado e com os dados de energia de formação do éxciton do não dopado foi possível construir um esquema que mostra a posição em energia dos níveis fundamentais $4f$ e $5d$ para os lantanídeos trivalentes e divalentes. O modelo previu com razoável exatidão as energias das transições $4f \rightarrow 5d^1$ para os íons de Pr^{3+} e Tb^{3+} . O diagrama também mostrou que a banda de transferência de carga, a energia de formação do éxciton e a transição $4f \rightarrow 5d^1$ do íon de Sm^{3+} são muito próximas o que dificulta a identificação das bandas referentes a cada um desses componentes. Em relação aos espectros encontrado nessa tese o digrama mostrou que seria improvável a excitação do dopante via recombinação do éxciton por que a energia liberada não é suficiente para excitação dos dopantes. Assim pode-se concluir que diagrama de energia facilita a interpretação de modelos de luminescência para o CYAM.

Próximos passos

Como sequência para o trabalho alguns estudos relacionados a otimização da rota utilizada, estudo da formação microestruturada e possíveis mudanças nas propriedades ópticas podem ser realizados. Para tanto será necessário:

- Modificar os parâmetros de síntese buscando reduzir o efeito de coalescência e obter partículas em escala nanométrica;
- Realizar estudos da formação microestruturada dessas partículas;
- Realizar um estudo das propriedades luminescentes das novas amostras a fim de verificar ou não a mudança em suas propriedades;
- Produzir amostras dopadas e codopadas com outros tipos de terra raras e/ou metais de transição para melhorar as propriedades ópticas já descobertas.

Dentro do presente trabalho restaram algumas dúvidas que poderão ser alvo de estudos focados principalmente nas amostras dopadas com íons terra raras. Para tanto é necessário:

- Realizar medidas de tempo de vida, tanto de radioluminescência quanto fotoluminescência, para determinar os tempos característico de cada amostra;
- Determinar a partir de medidas em baixa temperatura a natureza das bandas de emissão não identificadas na amostra não-dopada e dopada;
- Realizar medidas de absorção óptica e absorção na faixa de VUV para determinar o espectro de absorção do material e determinar com mais precisão a energia de *gap*;
- Determinar a valência do íon dopante e aonde ele está inserido medidas de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

Produção Científica no Período

[BISPO, G.F.C.; ANDRADE, A.B.; BEZERRA, C.S.; TEIXEIRA, V.C.; GALANTE, D.; VALERIO, M.E.G. Luminescence in undoped CaYAl₃O₇ produced via the Pechini Method. Physica b: Condenser Materials, v. 507 ,p. 119–130, 2017.](#)

[LIMA, H.R.B.R. ; NASCIMENTO, D.S. ; BISPO, G.F.C. ; TEIXEIRA, V.C. ; VALÉRIO, M.E.G. ; SOUZA, S.O. . Production and characterization of spodumene dosimetric pellets prepared by sol-gel route. Radiation Physics and Chemistry, v. 104, p. 93-99, 2014.](#)

Artigos científicos prontos para submissão:

BISPO, G F. C.; JACKSON, R A; VALERIO, M E G; Modelling of Intrinsic defects in CaYAl₃O₇, Acta Physica Polonica A, v. xxx, p. xxx-xxx

BISPO, G. F. C.; TEIXEIRA, V. C.; NOVAIS, S. M. V.; MACEDO, Z. S.; VALERIO, M. E. G.; Optical characterization and the energy level scheme for CaYAl₃O₇:Ln³⁺ (Ln=Ce, Sm, Eu, Tb). Journal of Luminescence, v. xxx, p. xxx-xxx

7 Referências

1. SINGH, V. et al. NIR to visible up conversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CaYAl_3O_7 phosphor obtained by solution combustion process. **Journal of Luminescence**, vol. 131, 2011. pag. 2679–2682.
2. YAMAGA, M. et al. Optical and ESR studies of persistent phosphor Ce^{3+} -doped CaYAl_3O_7 . **Journal of Ceramic Processing Research**, vol. 14, 2013. pag. s52-s56.
3. UNITHRATTIL, S. et al. Full-color-emitting $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ phosphor for near-UV LED-based white light. **Journal of Luminescence**, vol. 152. 2014. pag. 176-181.
4. ZHANG, H. et al. Blue Light Emission from Stress-Activated $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}$. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 155, 2008. pag. J128-J131.
5. ZHANG, H. et al. Electro-Mechano-Optical Luminescence from $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}$. **Electrochemical and Solid-State Letters**, vol. 14, 2011. pag. J76-J80.
6. KODAMA, N. et al. Long-lasting phosphorescence in Ce^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and CaYAl_3O_7 crystals. **Applied Physics Letters**, vol. 75, 1999. pag. 1715
7. SINGH, V. et al. Synthesis, Characterization, Luminescence and Defect Centres in $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ Red Phosphor. **Journal Fluorescence**, vol. 21, 2011. pag. 313-320.
8. YANG, H. et al. Synthesis and luminescent properties of nanoparticles $\text{GdCaAl}_3\text{O}_7:\text{RE}^{3+}$ (RE= Eu, Tb) via the sol–gel method. **Journal of Luminescence**, vol. 126, 2007. pag. 859–865.
9. LEI, Z. et al. Sol–gel synthesis and photoluminescence properties of a novel Dy^{3+} activated CaYAl_3O_7 phosphor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 27, 2016. pag. 7089–7094.
10. PARK, S. H. et al. Melilite-Structure $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor: Structural and Optical Characteristics for Near-UV LED-Based White Light. **The Journal Physical Chemistry C**, vol. 116, 2012. pag. 26850-26856.

11. YU, H. et al. Realization of Enhanced Sensitization Effect in $\text{CaYAl}_3\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ Phosphors via Tb^{3+} Ions. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, vol. 3, 2014. pag. R245-R250.
12. YU, H. et al. Excitation band extended in $\text{CaYAl}_3\text{O}_7: \text{Tb}^{3+}$ phosphor by Ce^{3+} co-doped for NUV light-emitting diodes. **Optics Communications**, vol. 317, 2014. pag. 78–82.
13. PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US3330697, 1967.
14. TAI, L.W.; LESSING, P. A. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, vol. 7, 1992. pag. 502-510.
15. CHO, W.S.; HAMADA, E. Synthesis of ultrafine BaTiO particles from polymeric precursor: their structure and surface property. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 266, 1998. pag. 118–122.
16. QUINELATO, A. L. et al. Synthesis and sintering of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, vol. 36, 2001. pag. 3825–3830.
17. SILVA, R. S. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$) sinterizadas a laser**. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.
18. MARIAPPA, C. R. et al. Synthesis of nanostructured $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ powder by a Pechini-type polymerizable complex method. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 179, 2006. pag. 450–456.
19. SILVA, R. S. D. et al. Synthesis of non-agglomerated $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ nanopowders by a modified polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 42, 2007. pag. 173-179.
20. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Alemanha: Springer-Verlag, 1994.

21. MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Reino Unido: Cambridge University Press, 1985.
22. GAFT, M.; REISF, R.; PANCZERELD, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. Alemanha: Springer, 2005.
23. SKAKLE, J. M. S.; HERD, R. Crystal chemistry of (RE, A)₂M₃O₇ compounds (RE= Y, lanthanide; A= Ba, Sr, Ca; M= Al, Ga). **Powder Diffraction**, vol. 14, 1999. pag. 195-202.
24. LIAO, J. et al. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of CaREAl₃O₇:Eu³⁺ (RE = Y, Gd, Lu) phosphors. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, vol. 126, 2015. pag. 3781-3785.
25. CLABAU, F. et al. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺. **Chemical Materials**, vol. 17, 2005. pag 3904-3912.
26. HONG-LING, Y. et al. Characterization and luminescence of Eu/Sm-coactivated CaYAl₃O₇ phosphor synthesized by using a combustion method. **Chinese Physical B**, vol. 22, 2013. pag. 098503_1-098503_4.
27. HUANG, C.; BIAN, Z. **Rare Earth Coordination Chemistry - Fundamentals and Applications**. 1^a. ed. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2010.
28. COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1^a. ed. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2006.
29. HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. **Lanthanide Luminescence - Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. 1^a. ed. Estados Unidos: Springer, 2011.
30. YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Phosphor handbook**. 2^a. ed. Estados Unidos: Taylor & Francis, 2007.
31. DORENBOS, P. f→d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 15, 2003. pag. 575-594.

32. MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.
33. WILL, D. G. **Powder Diffraction- The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data**. Alemanha: Spring, 2006.
34. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8ª Ed. Estados Unidos: John Wiley and Sons, 2005.
35. PORTAL da Pesquisa. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>>. Acesso em: 30 dez. 2013.
36. GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis**. Reino Unido: Taylor & Francis, 2001.
37. CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy techniques for materials science**. Reino Unido: Woodhead Publishing Ltd., 2002.
38. ISS Instruments. **Schematic Diagram for PC1**. Disponível em: <http://www.iss.com/fluorescence/instruments/pc1.html>. Acesso em: 26 jan. 2017.
39. FONSECA, P. T. **Projeto e construção de uma linha de Luz com um Monocromador de Grade Toroidal para o LNLS** Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 1993.
40. WILLMOTT, P. **An introduction to synchrotron radiation : techniques and applications**. Reino Unido: John Wiley and Sons, 2011.
41. REZENDE, M. V. S. **Produção Caracterização e Modelagem Computacional dos Aluminatos de Bário**. 232 f. Tese (Doutorado em Física) – Núcleo de Pós-graduação em Física, Universidade de Sergipe, Sergipe. 2011.
42. MERCIER, B. et al. Experimental and theoretical study of a differentially pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the vacuum ultraviolet photon energy

- range. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, vol. 18, 2000. pag. 2533-2540.
43. FILHO, R. L. C. et al. Delivering high-purity vacuum ultraviolet photons at the Brazilian toroidal grating monochromator (TGM) beamline. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, vol. 156–158, 2007. pag. 168–171.
44. BISPO, G. F. C. et al. Luminescence in undoped CaYAl_3O_7 produced via the Pechini method. **Physica B: Condensed Matter**, vol. 507, 2017. pag. 119–130.
45. ZORENKO, Y. et al. Comparative study of the luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanoceramics and single crystals under excitation by synchrotron radiation. **Optical Materials**, vol. 35, 2013. pag. 2049–2052.
46. TOLENTINO, H. C. N. et al. A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, vol. 8, 2001. pag. 1040-1046.
47. ABBATE, M. et al. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. **Journal of Synchrotron Radiation**, vol. 6, 1999. pag. 964-972.
48. NEVES, P. P. et al. Synthesis and Characterization of the $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ Phase Obtained by the Polymeric Precursor Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 29, 2004. pag. 89–96.
49. PATON, M. G.; MASLEN, E. N. A refinement of the crystal structure of yttria. **Acta Crystallographica**, vol. 19, 1965. pag. 307-310.
51. BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. **Scientific Reports**, vol. 3, 2013. pag. 20-22.
52. POPOV, A. I. et al. Basic properties of the F-type centers in halides, oxides and perovskites. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, vol. 268, 2010. pag. 3084-3089.

53. ZORENKO, Y. et al. Luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ nanoceramics. **Journal of Luminescence**, vol. 131, 2011. pag. 17-21.
54. ZORENKO, Y. et al. Exciton and antisite defect-related luminescence in $Lu_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Al_5O_{12}$ garnets. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, vol. 244, 2007. pag. 2180-2189.
55. ZORENKO, Y. et al. Peculiarities of luminescence and scintillation properties of YAP:Ce and LuAP:Ce single crystals and single crystalline films. **Radiation Measurements**, vol. 42, 2007. pag. 528-532.
56. BABIN, V. et al. Luminescence of undoped LuAG and YAG crystals. **physica status solidi (c)**, vol. 2, 2005. pag. 97–100.
57. ZORENKO, Y. V. et al. Luminescence of F^+ and F Centers in $YAlO_3$. **Optics and Spectroscopy**, vol. 96, 2003. pag. 591–596.
58. LUSHCHIK, A. et al. Luminescence of free and self-trapped excitons in wide-gap oxides. **Journal of Luminescence**, vol. 89, 2000. pag. 232–234.
59. BABIN, V. et al. Time-resolved spectroscopy of exciton states in single crystals and single crystalline films of $YAlO_3$ and $YAlO_3:Ce$. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 44, 2011. pag. 315402.
60. PUSTOVAROV, V. A. et al. Time-resolved luminescent VUV spectroscopy of F and F^+ - centres in single BeO crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, vol. 470, 2001. pag 353–357.
61. GORBUNOV, S. V. et al. Optical properties of the F-Centre in Beryllium Oxide. **Physica Status Solidi (B)**, vol. 141, 1987. pag. 293–301.
62. SPRINGIS, M. et al. Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 28, 1991. pag. 5457-5461.
63. SURDO, A. I. et al. UV luminescence of F-centers in aluminum oxide. **Physica Status Solidi (C)**, vol. 2, 2005. pag. 527-530.

64. MENG, F. et al. Effect of annealing atmosphere on the cerium valence state and F^+ luminescence center in Ca-codoped GGAG:Ce single crystals. **Physica Status Solidi (B)**, vol. 252, 2015. pag. 1394-1401.
65. KAPPERS, L. A. et al. F^+ and F' Centers in Magnesium Oxide. **Physical Review B**, vol. 1, 1970. pag. 4151-4157.
66. ZORENKO, Y. et al. Time-resolved luminescent spectroscopy of YAG:Ce single crystal and single crystalline films. **Radiation Measurements**, vol. 45, 2010. pag. 395-397.
67. ZORENKO, Y. V. et al. Intrinsic and Ce^{3+} - Related Luminescence of Single Crystals and Single Crystalline Films of YAP Perovskites : New Results. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, vol. 55, 2008. pag. 1186-1191.
68. ZORENKO, Y. V. et al. Luminescence of excitons in single-crystal garnets. **Optics and Spectroscopy**, vol. 96, 2004. pag. 390–397.
69. ZORENKO, Y. V. et al. Ultraviolet luminescence of single crystals and single-crystal films of $YAlO_3$. **Optics and Spectroscopy**, vol. 96, 2004. pag. 70-76.
70. ZORENKO, Y. et al. A. Intrinsic and Ce^{3+} -related luminescence of YAG and YAG:Ce single crystals, single crystalline films and nanopowders. **Optical Materials**, vol. 31, 2009. pag. 1845–1848.
71. ZORENKO, Y. V. et al. Exciton Luminescence of $YAlO_3$ Single Crystals and Single-Crystal Films. **Optics and Spectroscopy**, vol. 98, 2005. pag. 555–558.
72. LUSHCHIK, C. et al. Multiplication of electronic excitations in CaO and $YAlO_3$ crystals with free and self-trapped. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 6, 1994. pag. 11177-11187.
73. FELDBACH, E. et al. Intrinsic excitons in $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. **Radiation Measurements**, vol. 45, 2010. pag. 281-283.
74. ITOH, M. et al. Intrinsic Luminescence from Li_2O Crystals Excited in the Exciton-Band Region. **Physica Status Solidi (b)**, vol. 213, 1999. pag. 243-251.

75. KATO, T. et al. Optical , scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal. **Ceramics International**, vol. 42, 2016. pag. 5617-5622.
76. KIRM, M. et al. Self-trapping and multiplication of electronic excitations in Al₂O₃ and Al₂O₃:Sc crystals. **Physical Review B**, vol. 60, 1999. pag. 502–510.
77. GRISHMANOV, V. et al. Defect luminescence in Li₂O crystal under γ -ray irradiation. **Radiation Effects and Defects in Solids:Incorporating Plasma Science and Plasma Technology**, vol. 143, 1997. pag. 203-211.
78. REZENDE, M. V. S. et al. X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄. **Journal of Luminescence**, vol. 132, 2012. pag. 1106–1111.
79. DORENBOS, P. Ce³⁺ 5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds. **Journal of Luminescence**, vol. 135, 2013. pag. 93–104.
80. UITERT, L. G. V.; L.F.JOHNSON. Energy Transfer Between Rare Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, vol. 44, 1966. pag. 3514-3522.
81. PEIJZEL, P. S. et al. A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 178, 2005. pag. 448–453.
82. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 295, 2015. pag. 1–45.
83. LOWTHER, J. E. Spectroscopic transition probabilities of rare earth ions. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, vol. 7, 1974. pag. 4393.
84. CHEN, X. Y.; LIU, G. K. The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu³⁺. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 178, 2005. pag. 419–428.
85. DORENBOS, P.; KOLK, E. V. D. Location of lanthanide impurity levels in the III-V semiconductor GaN. **Applied Physics Letters**, vol. 89, 2006. pag. 061122.
86. DORENBOS, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 15, 2003. 8417–8434.

87. DORENBOS, P. A Review on How Lanthanide Impurity Levels Change with Chemistry and Structure of Inorganic Compounds. **Journal of Solid State Science and Technology**, vol. 2, 2013. pag. R3001-R3011.
88. LUNSTROOT, K. et al. Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. **Inorganic Chemistry**, vol. 48, 2009. pag. 3018-3026.
89. NOVAIS, S. M. V. et al. Optical characterization and the energy level scheme for $\text{NaYF}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Ce, Sm, Eu, Tb, Yb). **Journal of Luminescence**, vol. 148, 2014. pag. 353–358.
90. KRUPA, J. C.; QUEFFELEC, M. UV and VUV optical excitations in wide band gap materials doped with rare earth ions: 4f–5d transitions. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 250, 1997. pag. 287–292.
91. YIM, C. J. et al. Comparative study of optical and structural properties of electrospun 1-dimensional $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers and bulk phosphor. **Materials Characterization**, vol. 95, 2014. pag 27-35.
92. SHALAPSKA, T. et al. Luminescence spectroscopy and energy level location of lanthanide ions doped in $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. **Journal of Luminescence**, vol. 155, 2014. pag. 95–100.
93. SHARMA, S. K.; MALIK, M. M. Temperature dependent emission characteristics of monoclinic $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, vol. 173, 2016. pag. 231–236.
94. DORENBOS, P. Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds. **Journal of Luminescence**, vol. 136, 2013. pag.122–129.

Apêndice

A1 - Construção do Diagrama de Níveis de energia

Este anexo exemplifica a construção do diagrama de níveis de energia pelo modelo proposto por Dorenbos et. al. [87]. As figuras A-1 à A-5 exemplificam a sequência de construção do diagrama e a Tabela A.1 mostra os valores de energia que serão utilizadas para a construção do diagrama para cada lantanídeo. Inicialmente o topo da banda de valência é definido como a energia zero do diagrama. Então o fundo da banda de condução é posicionado levando em consideração a energia de *gap* discutida na secção 5.1.1 junto com a energia de formação do éxciton auto-armadilhado(STE).

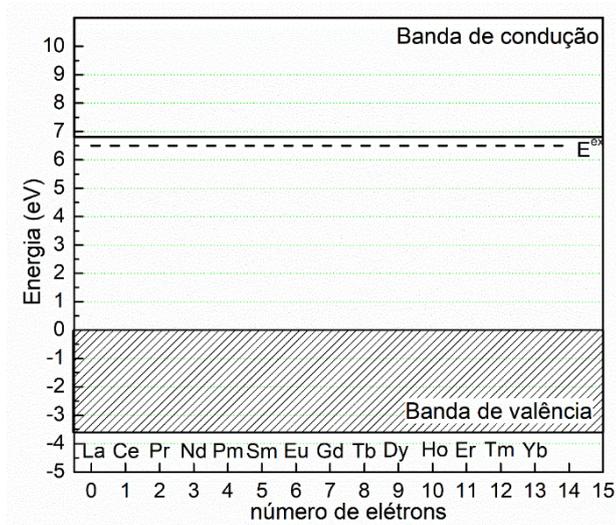


Figura A.1 – Diagrama dos níveis de energia sem a posição em energia dos íons Lantanídeos

A banda de transferência de carga estabelece a posição em energia do estado fundamental do Eu^{2+} . A partir da equação 5.2 e dos valores da na tabela A.1, os estados fundamentais de todos os outros lantanídeos bivalentes é posicionado.

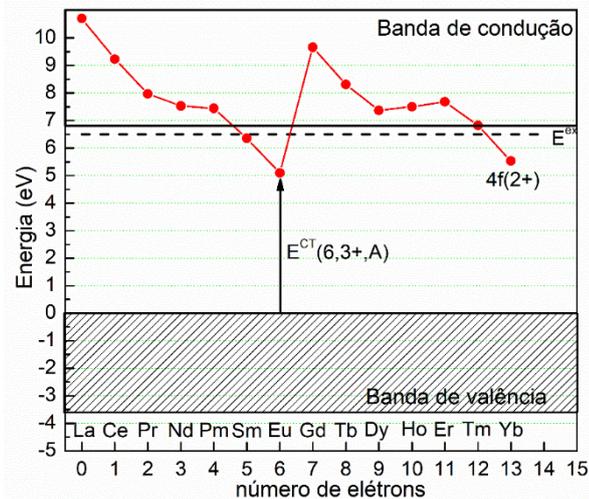


Figura A.2 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados fundamentais dos íons lantanídeos bivalentes.

A energia de correlação de Coulomb, descrita pela equação 5.5 foi usada para posicionar o estado fundamental do Eu^{3+} . Usando os valores da na tabela A.1 e o fato que a variação dos níveis fundamentais dos lantanídeos tem uma relação característica com a energia de correlação do íon Eu (ver eq. 5.3) o estado fundamental de todos os outros lantanídeos trivalentes foi posicionado.

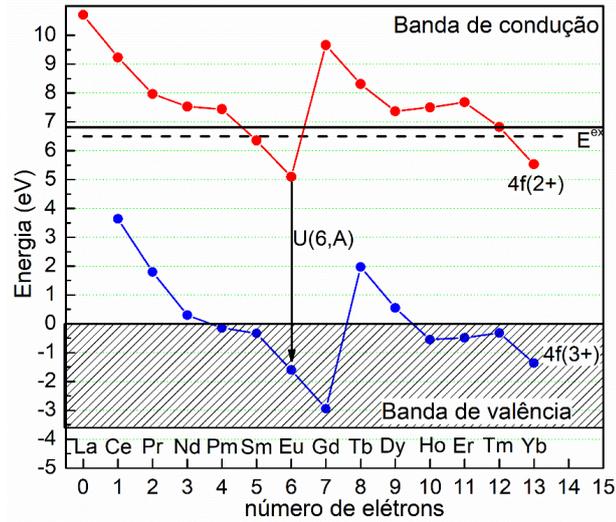


Figura A.3 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados fundamentais dos íons lantanídeos trivalentes.

Com estes valores é possível a partir da energia da primeira transição f-d fixar as posições relativas dos estados 5d para cada íon lantanídeo utilizando a eq. 5.7 e a tabela A.1. Para isso leva-se em consideração que a depressão para o íon de Ce^{3+} é uma boa aproximação para todos os íons lantanídeos.

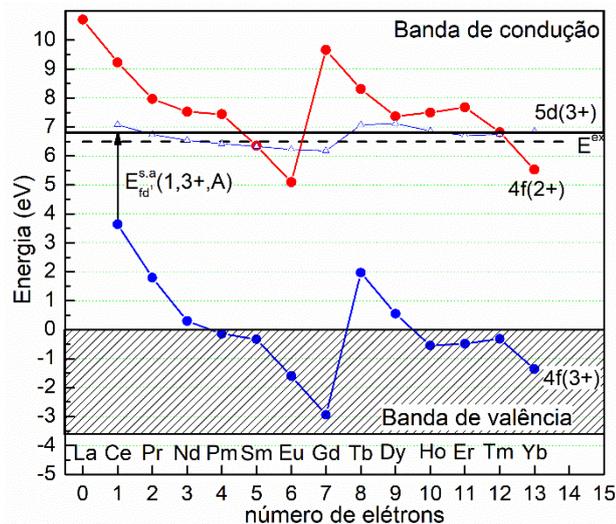


Figura A.4 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados Excitados dos íons lantanídeos trivalentes.

De forma semelhante é possível posicionar os níveis excitados dos lantanídeos divalentes calculando a depressão para os íons divalentes através da eq. 5.8 e usando os valores do íon livre da tabela A.1.

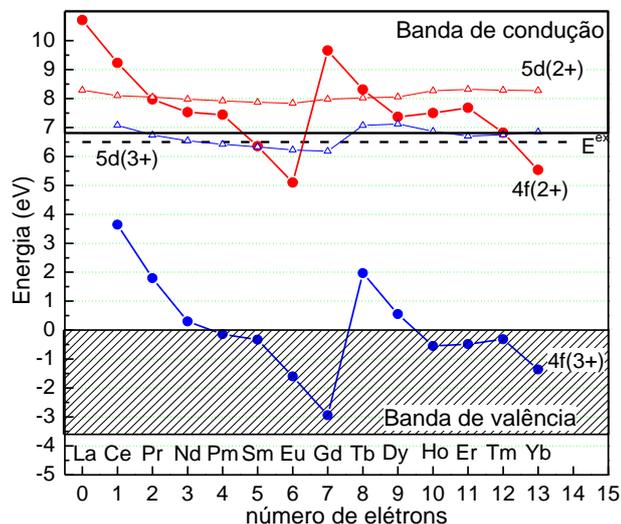


Figura A.5 – Diagrama dos níveis de energia com a posição em energia dos estados excitados dos íons lantanídeos bivalentes.

Tabela A.1 – Energia (em eV) da primeira transição 4f-5d permitida por spin em íons lantanídeos bivalente e trivalentes (quase)-livres e valores de parâmetros (em eV) que definem as curvas de energia de ligação do elétron 4f para íons lantanídeos bivalentes e trivalentes em compostos .

n	Ln	$E_{fd}^{s.a.}(n+1,2+)$	$E_{fd}^{s.a.}(n,3+)$	$\Delta E(n+1,7,2+)$	$\Delta E(n,6,3+)$
0	La	-0.940	-	5.61	-
1	Ce	0.350	6.12	4.13	5.24
2	Pr	1.560	7.63	2.87	3.39
3	Nd	1.930	8.92	2.43	1.90
4	Pm	1.960	9.24	2.34	1.46
5	Sm	3.000	9.34	1.25	1.27
6	Eu	4.220	10.5	0.00	0.00
7	Gd	-0.200	11.8	4.56	-1.34
8	Tb	1.190	7.78	3.21	3.57
9	Dy	2.170	9.25	2.27	2.15
10	Ho	2.250	10.1	2.40	1.05
11	Er	2.120	9.86	2.58	1.12
12	Tm	2.950	9.75	1.72	1.28
13	Yb	4.220	10.89	0.43	0.24
14	Lu	-	12.26	-	-