



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DO COMPOSTO NaYP_2O_7
DOPADO COM TERRAS-RARAS**

SUELLEN MARIA VALERIANO NOVAIS

SÃO CRISTÓVÃO – SERGIPE – BRASIL

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DO COMPOSTO NaYP₂O₇
DOPADO COM TERRAS-RARAS**

SUELLEN MARIA VALERIANO NOVAIS

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

Orientadora: Zélia Soares Macedo

**SÃO CRISTÓVÃO
2014**

Dedico este trabalho à “dona Meré”,
minha vó.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Zélia Macedo, por toda colaboração na realização deste trabalho, por confiar e se dedicar com afinco na minha formação profissional.

À Universidade Federal de Sergipe e ao Departamento de Física, pelas oportunidades, e à CAPES pelo apoio financeiro no Brasil e no exterior.

Aos professores Pieter Dorenbos, Adrie Bos e à Anna Dobrowolska, da Delft University of Technology, pela recepção em sua equipe e pelos grandes ensinamentos.

Ao professor Rodrigo Bianchi, da Universidade Federal de Ouro Preto, pela parceria científica no projeto “Núcleo de Excelência em Detectores, Sensores Inteligentes e Marcadores Luminescentes Nanoestruturados” (Edital FAPITEC/SE/FUNTEC/CNPq nº12/2009).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela cooperação na realização das medidas de EXAFS e tempo de decaimento.

À minha família e aos meus amigos, pelo conforto nas horas vagas.

Ao André, que me acompanhou, incentivou e acalmou, sempre.

À Claudinha, amiga e profissional imprescindível.

Produção Científica no período

Trabalhos diretamente ligados à tese:

- NOVAIS, S.M.V, DOBROWOLSKA, A., BOS, A.J.J., DORENBOS, P., MACEDO, Z.S. “Optical characterization and the Energy level scheme for $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb, Yb)”, *J. Lumin.*, **148**, 353-358 (2014).
- NOVAIS, S.M.V. and MACEDO, Z.S. “Optical properties of Eu-doped NaYP_2O_7 under UV and X-ray excitation”, *Phys. Stat. Sol. C*, **10**, 185-188 (2013).

Outros:

- NOVAIS, S.M.V, VALERIO, M.E.G., MACEDO, Z.S. “X-ray-excited optical luminescence and X-ray absorption fine-structure studies of CdWO_4 scintillator”, *J. Synch. Rad.*, **19**, 591-595 (2012).
- SILVA, M.M., NOVAIS, S.M.V., SILVA, E.S.S., SCHIMITBERGER, T., MACEDO, Z.S., BIANCHI, R.F. “ CdWO_4 -on-MEH-PPV:PS as a candidate for real-time dosimeters”, *Mat. Chem. Phys.*, **136**, 319-319 (2012).
- NOVAIS, S.M.V., DA SILVA, R.S., MACEDO, Z.S. “Thermally stimulated luminescence of polycrystalline CdWO_4 at low temperatures”, *J. Lumin.*, **131**, 1283-1287 (2011).

Sumário

Lista de abreviaturas	ix
Lista de símbolos	x
Lista da Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
Resumo	xviii
Abstract	xix
<u>Capítulo 1 - Introdução</u>	
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Organização da tese	4
<u>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica</u>	
2.1. Fosfatos de alcalino e terra-rara.....	6
2.1.1. O difosfato de sódio e ítrio (NaYP_2O_7)	9
2.1.2. Os elementos terra-rara.....	10
2.2. Estrutura Fina Estendida de absorção de raios X (EXAFS)	12
2.3. Fotoluminescência	15
2.4. Luminescência estimulada por raios X (XEOL)	17
2.5. Tempo de decaimento.....	18
2.6. Luminescência Termicamente estimulada	20
<u>Capítulo 3 - Materiais e Métodos</u>	
3.1. Síntese	25
3.1.1. Rota sol-gel assistida por PVA	25
3.2. Técnicas de caracterização estrutural e microestrutural	27
3.2.1. Difractometria de Raios X.....	27
3.2.2. Extended X-ray Absorption Fine Structure – EXAFS	27

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.3. Técnicas de caracterização óptica	29
3.3.1. Fotoluminescência	29
3.3.2. Luminescência estimulada por Raios X	30
3.3.3. Luminescência termicamente estimulada (Termoluminescência)	30
3.3.4. Tempo de decaimento	31
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	
4.1. Investigação das Condições de Preparação das amostras	33
4.1.1. Amostra não-dopada	33
4.1.2. Influência das fases espúrias	35
4.2. Caracterização do NaYP ₂ O ₇ e NaYP ₂ O ₇ :Ln ³⁺	39
4.2.1. Propriedades estruturais	39
4.2.2. Microestrutura	49
4.2.3. Propriedades ópticas	51
4.2.3.1. Fotoluminescência	51
4.2.3.2. Esquema de níveis de energia	63
4.2.3.3. XEOL	66
4.2.3.4. Mecanismos de armadilhamento e desarmadilhamento de cargas .	68
4.2.3.5. Tempo de decaimento	81
Conclusões	86
Perspectivas	90
Referências	92

Lista de abreviaturas

BGO	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
CMNano	Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS
CWO	CdWO_4
DRX	Difratometria de Raios X
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FWHM	Largura à meia altura
HRBE	Host Referred Binding Energy
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OSL	Luminescência Opticamente estimulada
PL	Fotoluminescência
PVA	Álcool polivinílico
RID	Reactor Institute Delft
TL	Termoluminescência
XEOL	Luminescência estimulada por raios X

Lista de símbolos

2θ	Ângulo entre o feixe de raios X incidente e o refletido
A	Metal alcalino
A_m	Probabilidade de recombinação
A_n	Probabilidade de rearmadilhamento
b	Ordem cinética
$c(t)$	Número de centros luminescentes excitados no instante t
c_0	População inicial de centros luminescentes excitados
D	Energia de redshift
d'	Distância interplanar
E	Energia de ativação (Profundidade de armadilha)
E_0	Energia de ligação de elétron em um átomo (Energia da borda)
E_{4f}	Energia de estado fundamental 4f de lantanídeo
E^{CT}	Energia de processo de transferência de carga
E^{ex}	Energia de criação de éxcitons
E_{fd}	Energia de transição 4f-5d
$E^{s.a.}$	Energia de transição permitida por spin
E^{troca}	Diferença entre energias de estados HS e LS
E_{vc}	Energia de bandgap
h	Constante de Planck
HS	Estado de high spin
I_l	Intensidade de luminescência
I_{TL}	Intensidade de termoluminescência
J	Momento angular total
k	Número de onda
L	Momento angular orbital
L_n	Lantanídeo
LS	Estado de low spin
m	Concentração de buracos em centro de recombinação
m_e	Massa de elétron
N	Número de átomos em uma camada de coordenação
n'	Concentração de elétrons em armadilhas

N'	Concentração de armadilhas
n_c	Concentração de elétrons na banda de condução
p	Momento de fotoelétron
q	Taxa de aquecimento
r	Raio iônico
R_0	Distância entre centro emissor e vizinhos, no estado fundamental
R_0'	Distância entre centro emissor e vizinhos, no estado excitado
S	Momento angular de spin
s	Fator de frequência
$t(2k)$	Amplitude de retroespalhamento
T_m	Temperatura de máximo de pico TL
TR	Terra-rara
U	Energia de correlação de Coulomb
Γ	Taxa de emissão
K_{nr}	Taxa de decaimento não-radiativo
$\chi(k)$	Sinal de EXAFS no espaço k
$\chi(R)$	Transformada de Fourier de $\chi(k)$
λ_{fe}	Comprimento de onda de fotoelétron
λ_{RX}	Comprimento de onda de raios X
μ	Coeficiente de absorção de raios X
τ	Tempo de decaimento (Tempo de vida)
τ_{TL}	Tempo de vida em TL
ν	Frequência de fóton de raio X

Lista da Figuras

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do NaYP ₂ O ₇ montada com o aplicativo Vesta (Momma, 2008) a partir dos dados de Hamady and Jouni (1996). Projeção ao longo do eixo b.	9
Figura 2.2 – Detalhe da coordenação do Na na estrutura do NaYP ₂ O ₇	9
Figura 2.3 – Série dos elementos lantanídeos da Tabela periódica.	10
Figura 2.4 – Esquema de níveis de energia para lantanídeos bivalentes livres. Linha sólida (curva a) conecta os primeiros níveis fd, sendo transições permitidas por spin para $n = 7$ e proibidas por spin para $n > 7$. Linha traceja (curva b) representa as transições fd permitidas por spin para $n > 7$ (Dorenbos, 2003a).	12
Figura 2.5 – Exemplo de um espectro de absorção de raios X, mostrando as regiões de XANES e EXAFS. Setas indicam o efeito das interferências entre ondas que representam fotoelétrons que se afastam do átomo A e são espalhados pelo átomo S (adaptado de Kharton, 2009).	13
Figura 2.6 – Diagrama de coordenadas configuracionais representando as curvas de energia potencial dos estados fundamental (f) e excitado (e) de um centro emissor, em função da distância R entre ele e seus íons vizinhos. As linhas horizontais representam os níveis de energia vibracional. As setas verticais indicam as energias dos processos de absorção (abs) e emissão (em) de fótons (adaptado de Yukihiro, 2011).	16
Figura 2.7 – Esquema do mecanismo de cintilação. O processo é dividido em três estágios consecutivos: conversão, transporte e luminescência (adaptado de Nikl, 2006).	17
Figura 2.8 – Modelo de dois níveis para TL. Transições permitidas: (1) ionização; (2) captura do elétron na armadilha; (5) captura do buraco no centro de recombinação; (3) libertação do elétron para a banda de condução; (4) recombinação radiativa e emissão de luz. Situação análoga vale para os buracos (adaptado do McKeever, 1988).	21
Figura 3.1 – Metodologia empregada na síntese da amostra não-dopada de NaYP ₂ O ₇ via rota sol-gel assistida por PVA. (a) Solução individual de um dos precursores metálicos. (b) Precipitado branco, quando da mistura de soluções. (c) Gel.	26

Figura 3.2 – Aparato experimental das medidas de PL na UFS. (a) Configuração da medida de excitação, (b) Configuração da medida de emissão.	30
Figura 3.3 – Aparato experimental das medidas de PL nas instalações do RID.	30
Figura 4.1 – Padrões de difração de raios X de amostras não-dopadas, após calcinação a 400 °C por 4 h. (a) Na:Y:P = 1:1:2, (b) Na:Y:P = 1.3:1:2. Nos detalhes, imagens dos pós obtidos.	34
Figura 4.2 – Padrões de difração de raios X de amostras não-dopadas, após calcinações a 400 °C e 600 °C, ambas por 4 h. (a) Na:Y:P = 1:1:2, (b) Na:Y:P = 1.15:1:2, (c) Na:Y:P = 1.30:1:2.	35
Figura 4.3 – Padrões de difração de raios X de amostras dopadas com Eu^{3+} , após calcinações a 400 °C e 600 °C, ambas por 4 h. (a) Na:TR:P = 1:1:2, (b) Na:TR:P = 1.15:1:2, (c) Na:TR:P = 1.30:1:2.	36
Figura 4.4 – Espectros de excitação a temperatura ambiente da emissão em 615 nm de amostras dopadas com Eu^{3+} em comparação ao da amostra pura (não-dopada).	37
Figura 4.5 – Espectros de emissão a temperatura ambiente de amostras dopadas com Eu^{3+} sob excitação de 230 nm. No detalhe, a região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	38
Figura 4.6 – Refinamento estrutural da amostra NaYP_2O_7	41
Figura 4.7 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$	41
Figura 4.8 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	42
Figura 4.9 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$	42
Figura 4.10 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$	43
Figura 4.11 – Espectro do coeficiente de absorção de raios X, $\mu(\text{E})$, e do sinal normalizado, e $\chi(\text{E})$, obtidos para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ em torno da borda L_3 do Eu.	45
Figura 4.12 – Espectro do coeficiente de absorção de raios X e a normalização da parte oscilatória, $\mu(\text{E})$ e $\chi(\text{E})$, obtidos para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ em torno da borda L_3 do Ce.	45
Figura 4.13 – (a) Sinal de EXAFS no espaço k e (b) distribuição radial de átomos em torno do Eu no $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	47

- Figura 4.14 – Sinal de EXAFS no espaço k e (b) distribuição radial de átomos em torno do Ce no $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 48
- Figura 4.15 – MEV das amostras calcinadas a 600 °C. (a) NaYP_2O_7 (b) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (c) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ (d) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (e) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ (f) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ 50
- Figura 4.16 – MEV das amostras calcinadas a 600 °C. (a) NaYP_2O_7 (b) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (c) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ (d) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (e) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ (f) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ 51
- Figura 4.17 – (a) Espectro de emissão do NaYP_2O_7 medido sob excitação de 8.00 eV. (b) Espectro de excitação da emissão em 4.43 eV. As medidas foram realizadas a 10 K..... 53
- Figura 4.18 – (a) Espectro de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, medido sob excitação de 9.54 eV. As setas indicam as transições $5d \rightarrow {}^2F_J$ ($J = 7/2, 5/2$). (b) Espectro de excitação da emissão em 3.65 eV. $5d_1$ indica a posição em energia da primeira transição 4f-5d. As posições de E^{ex} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K. (c) O efeito do desdobramento do campo cristalino e do deslocamento do centroide nos níveis de energia 5d do Ce^{3+} (Dorenbos, 2013). 56
- Figura 4.19 – (a) Espectro de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$, medido sob excitação de 7.17 eV. As setas indicam as transições ${}^6G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$). (b) Espectro de excitação da emissão em 2.05 eV. $5d_1$ (no detalhe), e Banda CT indicam a posição em energia da primeira transição 4f-5d e da banda de transferência de carga, respectivamente. As posições de E^{ex} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K. 57
- Figura 4.20 – (a) Espectro de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, medido sob excitação de 5.69 eV. As setas indicam as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 4, 3, 2, 1$). (b) Espectro de excitação da emissão em 2.02 eV. Banda CT indica a posição em energia da banda de transferência de carga. As posições de E^{ex} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K. 59
- Figura 4.21 – (a) Espectro de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, medido sob excitação de 5.54 eV. As setas indicam as transições ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$). (b) Espectro de excitação da emissão em 2.28 eV. [HS] $5d_1$ e [LS] indicam as posições em energia da primeira transição 4f-5d proibida por spin e permitida por spin,

respectivamente. As posições de E^{ex} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K.	61
Figura 4.22 – (a) Espectro de emissão do $NaYb_2O_7:Yb^{3+}$, medido sob excitação de 6.08 eV. As setas indicam as transições $CT \rightarrow {}^2F_J$ ($J = 5/2, 7/2$). (b) Espectro de excitação da emissão em 3.76 eV. Banda CT indica a posição em energia da banda de transferência de carga. As posições de E^{ex} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K.	63
Figura 4.23 – Esquema de níveis de energia do $NaYb_2O_7$	65
Figura 4.24 – Espectros de emissão do $NaYb_2O_7:Ln^{3+}$ ($Ln = Ce, Sm, Eu, Tb$) medidos sob excitação de raios X a temperatura ambiente. O $CdWO_4$ é usado como cintilador de referência. No detalhe, espectro medido para o $NaYb_2O_7$ em comparação à emissão de fundo (porta-amostra vazio).	67
Figura 4.25 – Digrama de cromaticidade referente aos espectros de emissão XEOL do $NaYb_2O_7:Ln^{3+}$ ($Ln = Sm, Eu, Tb$). O do $NaYb_2O_7:Ce^{3+}$ não apresenta luminescência na região do visível. Para comparação, a posição do $CdWO_4$ (CWO) também é indicada.	68
Figura 4.26 – Curvas de TL para $NaYb_2O_7$ e $NaYb_2O_7:Ce^{3+}$. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com β durante 300 s.	69
Figura 4.27 – Curva de TL para $NaYb_2O_7:Ce^{3+}, Dy^{3+}$. A medida foi realizada com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com β durante 300 s.	70
Figura 4.28 – Possível mecanismo de captura e libertação de portadores de carga na matriz de $NaYb_2O_7:Ce^{3+}, Dy^{3+}$ sob estímulo térmico. Barras horizontais indicam as posições em energia dos estados fundamentais do Ce^{3+} e do Dy^{2+} . Círculo vazio () representa um buraco. Círculo cheio () representa um elétron.	72
Figura 4.29 – Curvas de TL para o $NaYb_2O_7:Ce^{3+}, Dy^{3+}$ medidas sob diferentes taxas de aquecimento (tempo de irradiação β igual a 500 s).	73
Figura 4.30 – Método da posição do pico para determinação de E e s referentes ao pico em 223 K (quando $q = 0.5$ K/s) na curva da amostra $NaYb_2O_7:Ce^{3+}, Dy^{3+}$	73
Figura 4.31 – Resultados dos ajustes das curvas de TL para o $NaYb_2O_7:Ce^{3+}, Dy^{3+}$ medidas sob diferentes taxas de aquecimento.	75

Figura 4.32 – Curvas de TL para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ medidas sob diferentes taxas de aquecimento.	78
Figura 4.33 – Método da posição do pico para determinação de E e s referentes ao pico em 161 K (quando $q = 0.5 \text{ K/s}$) na curva da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ho}^{3+}$	78
Figura 4.34 – Curvas de TL para $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$. (a) medidas realizadas com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com γ durante 30 min (b) medida realizada com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com β durante 300 s.	80
Figura 4.35 – Curva de decaimento da luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ sob excitação de raios X a temperatura ambiente. A curva de decaimento do BiGeO é apresentada para comparação. Curva de fundo corresponde a uma medida sem feixe.	82
Figura 4.36 – Ajustes lineares da curva de decaimento da luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$. (1) região após o pulso de raios X proveniente do anel, (2) região atribuída a libertação de cargas de armadilhas.	84

Lista de Tabelas

Tabela 2.I – Propriedades de variadas ATRP_2O_7 . Os valores de comprimentos de onda de emissão representam o intervalo do espectro em que a emissão é mais intensa. Quando informadas, as eficiências relativas (BGO = 100%) foram medidas sob excitação de raios X.....	8
Tabela 4.I – Resultados dos refinamentos estruturais usando o método de Rietveld para as amostras pura e dopadas de NaYP_2O_7 . Parâmetros de rede (a, b, c e β) e volume da célula unitária (V). Os valores dos parâmetros de referência foram obtidos do trabalho de Hamady and Jouni (1996). Os tamanhos dos raios iônicos dos terra-rara foram obtidos de Shannon (1976).	43
Tabela 4.II – Fatores de qualidade dos ajustes.....	44
Tabela 4.III – Distâncias (Å) e fator de desordem da camada de coordenação de oxigênios em torno do Eu ou Ce na amostras $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$. Os valores da distância Y-O (composto não-dopado) obtidos a partir dos dados de Hamady and Jouini, 1996.....	49
Tabela 4.IV – Distribuição dos tamanhos de partículas estimada a partir das imagens de MEV.	50
Tabela 4.V – Posições em energias 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 de NaYP_2O_7 . Valores em eV.	64
Tabela 4.VI – Parâmetros encontrados a partir do esquema de níveis de energia de diferentes fosfatos. Energia de excitação dos grupos fosfatos E^{ex} , borda de mobilidade E_{vc} , banda CT do Eu^{3+} E^{CT} , valor do <i>redshift</i> para os lantanídeos trivalentes D, energia de correlação de Coulomb U, energia de troca E^{troca} e diferença em energia entre o nível 5d ₁ do Ce^{3+} e o fundo da banda de condução E_{dc} . Valores em eV. As medidas foram realizadas a 10 K.	66
Tabela 4.VII – Características extraídas a partir dos espectros de emissão XEOL.	68
Tabela 4.VIII – Profundidade da armadilha estimada a partir da análise cinética de TL e comparada ao nível de energia previsto para o Dy^{3+} no <i>bandgap</i> do NaYP_2O_7	76

Resumo

Os objetivos centrais deste trabalho foram a produção e a investigação das propriedades de amostras policristalinas de NaYP_2O_7 e $\text{NaY}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ e Yb). A produção foi feita por uma rota sol-gel usando PVA como agente polimérico. Para se obter a fase cristalina única, foi necessário utilizar uma razão molar $\text{Na}:\text{Y}:\text{P} = 1.15:1:2$, que não é a estequiométrica, com duas calcinações, a $400\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{h}$ e a $600\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{h}$. A caracterização estrutural do material produzido foi realizada por Difração e Absorção de raios X (DRX e XAS). Observou-se que os íons dopantes são incorporados à matriz, ocupando o sítio do Y, sem, no entanto, provocar alteração da estrutura cristalina. Sob excitação na região do VUV, amostra não-dopada apresentou um espectro de emissão luminescente que foi atribuído à recombinação de éxcitons auto-armadilhados. Por outro lado, a fotoluminescência (PL) das amostras dopadas apresentou as linhas de emissão características de cada dopante. Nos espectros de excitação da fotoluminescência nestas amostras, as transições 4f-5d foram identificadas para as amostras dopadas com Ce^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} , e processos de transferência de carga para Sm^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} . Os dados experimentais de PL foram usados para determinar as posições dos níveis de energia de todos lantanídeos (com estados de oxidação 3+ ou 2+) em relação à banda de valência e de condução do NaYP_2O_7 . O modelo utilizado forneceu com êxito a posição dos níveis eletrônicos na região proibida, em excelente concordância com os espectros experimentais. Curvas de termoluminescência (TL) foram medidas para amostras co-dopadas $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$ e Sm) a fim de investigar a natureza dos centros de armadilhamento. Os valores de energia de ativação determinados foram compatíveis com as posições dos níveis eletrônicos determinados por PL e o fator de frequência relacionado ao pico TL da amostra dopada com Ho coincidiu com a frequência de fônons da rede. Os resultados revelaram ainda que o Ce^{3+} atua como centro de recombinação, enquanto os co-dopantes são responsáveis pela criação de níveis de armadilhas de elétrons.

Abstract

The aims of this work were to produce and investigate the properties of NaYP_2O_7 and $\text{NaY}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ and Yb) polycrystalline samples. The synthesis was done via a modified sol-gel method using PVA as polymeric agent. In order to obtain single crystalline phase, it was necessary to use molar ratio $\text{Na}:\text{Y}:\text{P} = 1.15:1:2$, which is not the stoichiometric, with two calcination steps at $400\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$ and $600\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$. Structural characterizations of the synthesized material were performed by X-ray Diffraction and Absorption (XRD and XAS). It was observed that the dopant ions were incorporated into the matrix without changing the structure. Under VUV excitation, the undoped sample presented a luminescent emission spectrum which was attributed to self-trapped exciton recombination. On the other hand, the photoluminescence (PL) of doped samples presented the emission lines characteristic of each dopant. From the photoluminescence excitation curves, 4f-5d transitions were identified for Ce^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} doped samples and charge transfer processes were noticed for that of Eu^{3+} , Sm^{3+} and Yb^{3+} . The experimental data of PL was used to determine the positions of the energy levels of all lanthanides (with oxidation states of 3+ or 2+) relative to the valence and conduction bands of NaYP_2O_7 . The model successfully provided the positions of electronic levels within the bandgap, with excellent agreement with the experimental spectra. Thermoluminescence (TL) glow curves were measured for co-doped samples $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$ and Sm) in order to investigate the nature of the trapping centres. The values determined for the activation energies were comparable with the position of dopant-induced electronic levels, whereas the frequency factor related to the TL peak of Ho-doped sample agreed with the phonon frequency for the lattice. The results indicate that the Ce^{3+} acts as recombination centre whereas the co-dopants create electron trap levels.

1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Os difosfatos de fórmula $ATRP_2O_7$ (A = metal alcalino, TR = terra-rara) apresentam propriedades interessantes como caráter não-higroscópico, grande espaçamento entre bandas (*bandgap*) e aptidão para hospedar elementos lantanídeos que ativam propriedades ópticas. Esses difosfatos possuem potencial para aplicação nas áreas de detecção de radiação X e gama, iluminação, fósforos de *displays*, comunicação utilizando fibra óptica e *lasers* de estado sólido. No entanto, em comparação com fosfatos de outras estequiometrias, os difosfatos $ATRP_2O_7$ foram pouco explorados (Yuan, 2007c; Yuan, 2008). Nos relatos encontrados na literatura sobre esses materiais, a rota de síntese comumente empregada foi a reação de estado sólido e muita atenção foi voltada para caracterizações estruturais quanto à ordem de longo alcance de compostos não-dopados (Hamady, 1994; Hamady and Jouni, 1996; Khay, 2001; Ferid, 2004a; Ferid, 2004b; Horchani-Naifer and Ferid, 2005; Uztetik-Morkhan, 2005; Yuan, 2007c; Yuan, 2008; Bejaoui, 2013). Em compensação, nenhum estudo da localização dos terras-raras por determinação direta de seu ambiente local foi conduzido. Como certas propriedades ópticas são sensíveis à simetria e ordem local, o conhecimento do sítio ocupado pelo lantanídeo é importante. Em especial, se o lantanídeo é introduzido na matriz como ativador, a confirmação da devida incorporação desse dopante no sítio previsto torna-se relevante para o esclarecimento de suas propriedades luminescentes.

O desempenho de materiais dopados depende, adicionalmente, da localização dos estados dos íons dopantes dentro da banda proibida. Por exemplo, a capacidade do íon lantanídeo capturar um buraco da banda de valência ou um elétron da banda de condução depende da posição de seus níveis de energia em relação aos níveis da matriz e irá determinar a eficiência dos processos que resultam em luminescência. O rendimento de luz também pode ser prejudicado por mecanismos de autoionização, os quais resultam da proximidade entre o primeiro estado excitado $4f^{n-1}5d^1$ e a banda de condução (Retót, 2011). A localização dos níveis de energia dos lantanídeos em relação às bandas de valência e de condução de um material pode ser prevista através de uma metodologia desenvolvida por Dorenbos (2003a, 2003b). Nesse sentido, é interessante estudar as propriedades espectroscópicas de diferentes lantanídeos em um mesmo composto. Ao construir um esquema de níveis de

energia para essa matriz, em princípio é possível utilizá-lo como referência para outros materiais da mesma família. Os fosfatos YPO_4 e $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}$ já foram investigados para esse fim (Dorenbos, 2011; Shalapska, 2010), mas não há trabalhos envolvendo o estudo espectroscópico sistemático com diferentes lantanídeos em um único composto difosfato. Neste trabalho, o NaYP_2O_7 foi escolhido para ser caracterizado pois o Y^{3+} é facilmente substituído por lantanídeos (Ln^{3+}) ativadores.

O uso de polímeros para sintetizar pós cerâmicos tem sido amplamente investigado em substituição à síntese de estado sólido por apresentar vantagens como capacidade de reduzir o tempo de síntese, aliada a baixos custos. Adicionalmente, a rota química garante uma melhor homogeneidade na distribuição de dopantes dentro da matriz. Esse conjunto de condições favoráveis foi determinante na escolha da rota de síntese a ser empregada para o NaYP_2O_7 e deve impulsionar capacidade de produção de outros difosfatos.

1.2. Objetivos

Um dos objetivos deste trabalho foi desenvolver uma metodologia, até então inédita, para a síntese química do difosfato ATRP_2O_7 (com $A = \text{Na}$ e $\text{TR} = \text{Y}$) utilizando o método sol-gel baseado em PVA. Esta etapa envolveu a investigação das condições de preparação, como proporção estequiométrica dos reagentes, temperatura e tempo de calcinação ideais para a obtenção de fase cristalina única. Paralelamente a este objetivo central, uma outra meta do trabalho foi o estudo da possível influência de fases secundárias nas propriedades ópticas do material.

Uma vez estabelecida a metodologia de produção do composto não-dopado NaYP_2O_7 , a próxima meta do trabalho foi a incorporação de lantanídeos ativadores a esta matriz cristalina, investigando-se suas propriedades ópticas. As propriedades em questão podem depender de diversos fatores, como da eficiência de incorporação dos dopantes, bem como das posições em energia dos níveis eletrônicos (4f e 5d) dos lantanídeos em relação ao *bandgap* do NaYP_2O_7 . Dessa forma, a caracterização física realizada teve a finalidade de expor a influência dos dopantes sobre os parâmetros de rede, ordem cristalina local, espectros de absorção e emissão e níveis eletrônicos associados a estes

espectros. Por fim, considerando que uma das principais promessas de aplicação dos difosfatos de alcalino e terra-rara é na área de cintiladores, foram investigados os mecanismos de armadilhamento e desarmadilhamento e sua influência sobre o perfil temporal de luminescência do material quando estimulado com pulsos de radiação X.

1.3. Organização da tese

Esta tese está dividida em sete capítulos.

O capítulo 2 é a revisão bibliográfica do trabalho, apresentando os fosfatos de alcalino e terra-rara e as bases físicas das técnicas de caracterização.

O capítulo 3 apresenta a metodologia de síntese das amostras e as condições das técnicas de caracterização empregadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização estrutural e óptica dos compostos NaYP_2O_7 puro e dopado.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho quanto ao cumprimento dos objetivos.

O capítulo 6 apresenta as perspectivas de trabalhos futuros a partir da continuidade do estudo realizado.

O capítulo 7 apresenta as bibliografias utilizadas como referência.

2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo, estão reunidos os principais relatos sobre investigações estruturais e ópticas de fosfatos de alcalino e terra-rara, com ênfase nos materiais difosfatos. Especificamente, o NaYP_2O_7 é apresentado. Em seguida, as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho são descritas, incluindo EXAFS, Fotoluminescência, Luminescência estimulada por raios X, Tempo de decaimento, Luminescência termicamente estimulada e Luminescência opticamente estimulada.

2.1. Fosfatos de alcalino e terra-rara

Devido aos variados esquemas de níveis de energia dos elementos terra-rara, que resultam em emissão de luz da região do ultravioleta ao infravermelho, as propriedades luminescentes de compostos que os contêm são amplamente investigadas (Zhu, 2008). Porém, uma boa atividade óptica está parcialmente relacionada às propriedades cristalográficas do material (Akrim, 1994). Mecanismos de troca de energia entre um par de íons, por relaxação cruzada ou migração de energia, levam ao *quenching* (supressão) da luminescência devido a perdas não-radiativas (Campbell and Suratwala, 2000). Os compostos que apresentam uma fraca interação entre os íons terra-rara, por sua vez, superam esses eventos. Em particular, os fosfatos de terra-rara são caracterizados por distâncias TR-TR relativamente grandes, de modo que o mecanismo de supressão é escasso (Akrim, 1994; Ternane, 2008).

Outra vantagem dos compostos fosfatos é que eles possuem bandas de absorção da matriz no intervalo de 145-160 nm. Consequentemente, eles podem ser usados como fósforos (materiais luminescentes) em aplicações que exigem eficiência de excitação no VUV, como nos *displays* de plasma (Yuan, 2007a). As potenciais aplicações desses materiais abrangem ainda áreas como cintiladores, iluminação e *lasers* de estado sólido (Yuan, 2007b). A escolha do íon terra-rara, seja para atuar como elemento da matriz ou como dopante, irá determinar seu emprego mais adequado. Por exemplo, a emissão do Ce^{3+} é caracterizada pela localização na região UV/azul e pelo tempo de decaimento da ordem de ns. Seus compostos combinam, portanto, com os tubos fotomultiplicadores comerciais e fotodiodos de avalanche em aplicações que necessitam cintiladores rápidos (Yuan, 2007a; Yuan, 2007c). Por sua vez, o íon Eu^{3+} é amplamente utilizado como ativador da emissão na região do vermelho, além de servir como “sonda” sensível ao ambiente local. Seu espectro de emissão ajuda a determinar a coordenação e a simetria dos poliedros de terra-rara na estrutura (Yuan, 2008; Gschneidner Jr and Eyring, 1996). Já a emissão do Tb^{3+} é usualmente tomada como a componente verde em lâmpadas tricolores fluorescentes (Yuan, 2007a). E o Yb^{3+} , que possui apenas dois níveis (o fundamental $^2F_{7/2}$ e o excitado $^2F_{5/2}$), não apresenta absorção do estado excitado, absorção no espectro visível ou processos de relaxação cruzada, sendo favorável para aplicação em sistemas de *lasers* de diodo (Ternane, 2008).

No sistema ternário $A_2O-TR_2O_3-P_2O_5$ (A = metal alcalino; TR = terra-rara), as variadas condensações de grupos fosfatos dão origem a diversas famílias estruturais, como $ATRP_2O_7$, $A_3TR(PO_4)_2$, $ATR(PO_3)_4$, etc. Por seu caráter não-higroscópico que facilita o desempenho de aplicações práticas, os compostos difosfatos $ATRP_2O_7$ têm despertado bastante atenção nos últimos anos (Yuan, 2007c; Zhu, 2008). A Tabela II.1 reúne as principais informações obtidas na literatura a respeito da caracterização óptica de variados difosfatos de alcalino e terra-rara, puros e dopados. Quanto à estrutura cristalina desses materiais, sabe-se que o arranjo é bastante sensível à razão r_A/r_{TR} entre os raios dos íons A^+ e TR^{3+} e, em casos especiais, à temperatura de síntese. Fosfatos com grande íon A^+ e pequeno íon TR^{3+} , tal que $r_A/r_{TR} = 1.51-2.73$, tipicamente apresentam estrutura cristalina monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$. Excepcionalmente nos casos em que o valor da razão r_A/r_{TR} é próximo ao limite inferior (1.51), outros arranjos cristalinos podem ser obtidos variando-se as condições de síntese. O KYP_2O_7 ($r_A/r_{TR} = 1.68$) pode ser tomado como exemplo. Além da fase monoclinica, uma fase ortorrômbica com grupo espacial $Cmcm$ tende a aparecer quando os cristais são crescidos a altas temperaturas. Por conveniência, as fases obtidas a altas temperaturas e a baixas temperaturas são chamadas de fase- α e fase- β , respectivamente (Yuan, 2007c; Yuan; 2008). Quanto aos compostos a base dos pequenos íons Li^+ e Na^+ , variados tipos estruturais foram identificados e não existe generalização para esses casos. De estrutura monoclinica, são conhecidos: $LiScP_2O_7$ ($P2_1$) e $NaYbP_2O_7$ ($P2_1/n$). E, de estrutura ortorrômbica, $NaLnP_2O_7$ ($Ln = La-Ce$) ($Pnma$) e $NaGdP_2O_7$ ($Pmm2$) (Yuan, 2007c; Ternane, 2008; Yuan, 2008).

Tabela 2.1 – Propriedades de variados ATRP_2O_7 . Os valores de comprimentos de onda de emissão representam o intervalo do espectro em que a emissão é mais intensa. Quando informadas, as eficiências relativas (BGO = 100%) foram medidas sob excitação de raios X.

Material	Dopante	Rota de síntese*	} de emissão	Eficiência	Ref.
CsYP_2O_7	Tb	ES 800°C/16h	480-680 nm	-	Akrim, 1994
CsYP_2O_7	Gd	ES 740°C/20h	311-313 nm	-	Daoud, 1998
NaPrP_2O_7	-	MF 500°C/8d	200-285 nm	11%	Jouni, 2003
NaLaP_2O_7 NaGdP_2O_7	Ce Pr Tb Tm Eu	ES 750°C/24h	300-350 nm 225-265 nm 490-600 nm 450 nm 615-625 nm	-	Yuan, 2007a
NaLuP_2O_7 $\alpha\text{-KYP}_2\text{O}_7$ $\beta\text{-KYP}_2\text{O}_7$ KLuP_2O_7 RbYP_2O_7 RbLuP_2O_7 CsYP_2O_7 CsLuP_2O_7	Ce	ES 750°C/24h ($\beta\text{-KYP}_2\text{O}_7$, 650°C/24h)	325-450 nm	75% 125% - 200% 88% 160% 100% 100%	Yuan, 2007c
NaCeP_2O_7 NaEuP_2O_7	-	RS 1000°C/24h	300-360 nm 570-715 nm	-	Zhu, 2008
NaYbP_2O_7	-	CC 1000°C/20d	940-1080 nm	-	Ternane, 2008
NaYP_2O_7	-	ES 600°C/4d	-	-	Hamady, 1996

*ES: estado sólido; MF: método de fluxo; RS: reação de solução; CC: crescimento de cristais.

2.1.1. O difosfato de sódio e ítrio (NaYP_2O_7)

De acordo com Hamady and Jouni (1996), o NaYP_2O_7 cristaliza na estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1$. Sua matriz consiste em camadas alternadas de octaedros YO_6 e grupos P_2O_7 , paralelas a $(10\bar{1})$, (101) e (010) , como mostra a Figura 2.1. Essa rede delimita os túneis de interseção onde os cátions Na^+ se localizam (Figura 2.2).

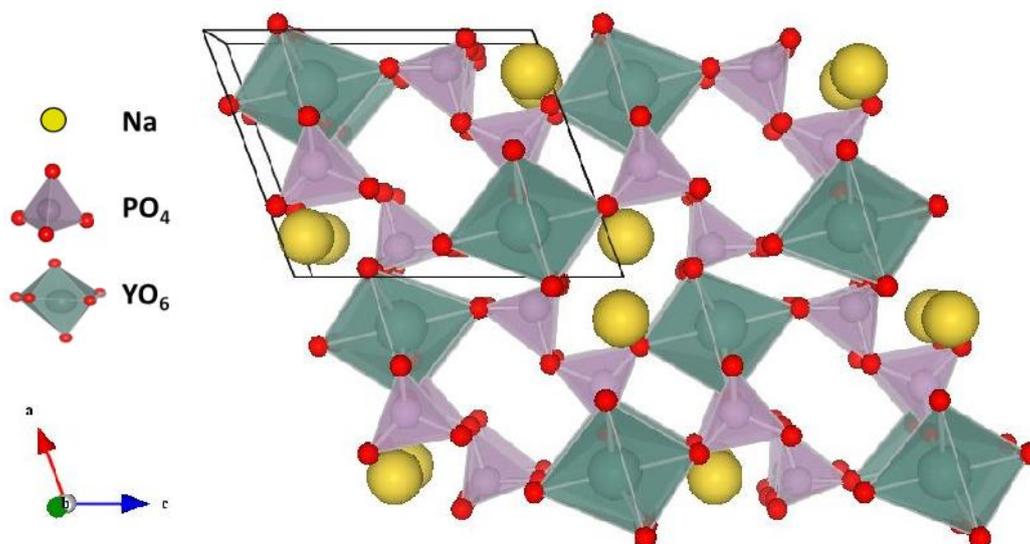


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do NaYP_2O_7 montada com o aplicativo Vesta (Momma, 2008) a partir dos dados de Hamady and Jouni (1996). Projeção ao longo do eixo b.

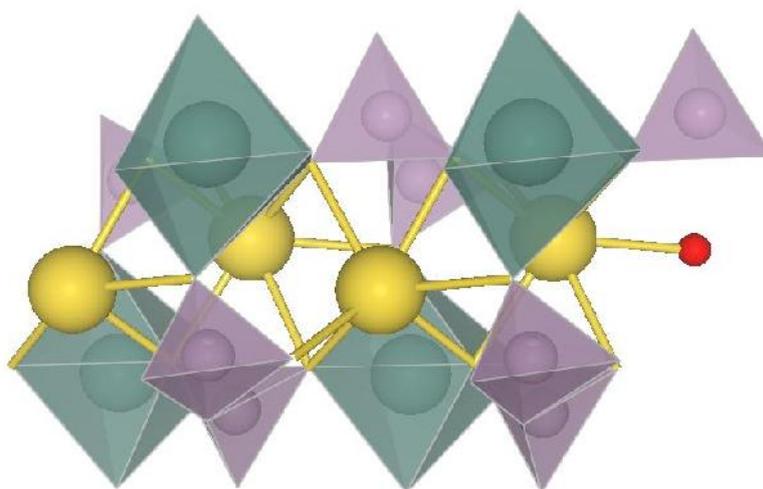


Figura 2.2 – Detalhe da coordenação do Na na estrutura do NaYP_2O_7 .

Apesar de não apresentar atividade óptica, o Y^{3+} pode ser facilmente substituído por outros elementos terra-rara com propriedades luminescentes. Yuan et al. (2007c) realizaram a caracterização óptica de diversos difosfatos a

base de Y, porém relataram a dificuldade de produção do NaYP_2O_7 . Em seu lugar, YPO_4 e NaPO_3 (vítreo) foram obtidos. Não tendo sido encontrados relatos sobre a síntese e caracterização de $\text{NaY}_{1-x}\text{Ln}_x\text{P}_2\text{O}_7$, a realização deste trabalho representa um conjunto de resultados inéditos que contribuem para a literatura dos difosfatos de alcalino e terra-rara.

2.1.2. Os elementos terra-rara

Elementos lantanídeos (Ln) são aqueles nos quais os orbitais 4f são gradualmente preenchidos. Em compostos inorgânicos, eles são usados principalmente para funcionalizar aplicações luminescentes. O grupo de elementos terra-rara mencionado neste trabalho refere-se aos elementos Ln juntamente com Sc e Y. Estes últimos não possuem elétrons 4f, mas suas propriedades químicas são similares às dos Ln pelo fato de seus elétrons mais externos terem configuração $(n-1)d^1ns^2$ (Cotton, 2006; Dorenbos, 2013; Huang, 2010).

A série dos lantanídeos na tabela periódica é apresentada na Figura 2.3. No lantânio, a camada 5d é de mais baixa energia do que a 4f, de modo que o La possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^25d^1$. Quando mais prótons são adicionados ao núcleo, os orbitais 4f são contraídos e se tornam mais estáveis do que o 5d. Por isso, o Ce possui a configuração $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$. A tendência continua do Pr ao Eu, os quais apresentam o arranjo $[\text{Xe}]6s^24f^n$ ($n = 3-7$). A estabilidade da camada 4f semipreenchida é tal que o elétron seguinte é adicionado ao orbital 5d, sendo Gd de configuração $[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$. Do Tb ao Yb, o padrão anterior é retomado e esses elementos são $[\text{Xe}]6s^24f^n$ ($n = 9-14$). Para o último lantanídeo, Lu, como a subcamada 4f está totalmente preenchida, tem-se $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$ (Cotton, 2006).

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lantânio	Cério	Praseodímio	Neodímio	Promécio	Samário	Európio	Gadolínio	Térbio	Disprósio	Hólmio	Érbio	Túlio	Íterbio	Lutécio

Figura 2.3 – Série dos elementos lantanídeos da Tabela periódica.

A camada 4f é considerada uma camada interna uma vez que ela é rodeada pelas camadas preenchidas $5p^6$ e $5s^2$ da configuração eletrônica do Xe. Como consequência dessa blindagem, o ambiente químico (ou campo cristalino)

exerce pouca influência nos espaçamentos entre níveis $4f^n$ excitados, os quais são quase completamente controlados pelas interações elétron-elétron dentro da camada 4f. A blindagem de um elétron num orbital 5d, por sua vez, é relativamente fraca e com isso sua energia é bastante sensível ao ambiente cristalino (Dorenbos, 2003a).

As propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+} são descritas pelos termos $^{2S+1}L_J$ obtidos com esquema de acoplamento Russel-Saunders, ou acoplamento LS. Nesse modelo, os momentos angulares orbitais dos elétrons f são acoplados (somados vetorialmente) e fornecem o momento angular orbital, **L**. De maneira semelhante, a soma vetorial dos momentos angulares de spin dos elétrons resulta no momento angular de spin, **S**. O momento angular total **J** é encontrado pela adição de **L** e **S**. **J** pode assumir os valores de $(L+S)$, $(L+S)-1$, ..., $(L-S)$. Para determinar o estado fundamental de qualquer íon, as regras de Hund devem ser seguidas, na seguinte ordem (Cotton, 2006):

- (i) A multiplicidade de spin $(2S+1)$ é a maior possível;
- (ii) Se existir mais de um termo com a mesma multiplicidade de spin, o estado fundamental é aquele com o maior valor de L ;
- (iii) Para camadas menos da metade preenchidas, o valor de J do estado fundamental é o menor possível. Mas, para camadas mais da metade preenchidas, o valor de J do estado fundamental é o maior possível.

A Figura 2.4 mostra o diagrama de níveis de energia da configuração $4f^n$ de íons Ln^{2+} livres. Pode-se notar que a multiplicidade de spin do estado fundamental aumenta do La^{2+} ao Eu^{2+} , com $2S+1$ máximo igual a 8, e depois diminui até 1 no caso do Yb^{2+} . Na configuração excitada $4f^{n-1}5d$, a interação de troca tende a alinhar o spin do elétron 5d com o vetor de spin total dos $n-1$ elétrons que restaram na camada 4f. De acordo com o acoplamento LS junto com as regras de Hund, o termo $^{2S+1}L_J$ de spin mais alto (high spin, HS) é o que possui a menor energia. Como o estado fd de menor energia para $n \leq 7$ possui sempre caráter HS com a mesma multiplicidade de spin que o estado fundamental $4f^n$, transições entre eles são sempre permitidas. A situação é diferente para $n > 7$, em que o nível $4f^{n-1}5d$ de menor energia tem spin mais alto do que o do nível $4f^n$ do estado fundamental. Por isso, diz-se que as transições entre esses estados são proibidas por spin nesse caso (Dorenbos, 2003a).

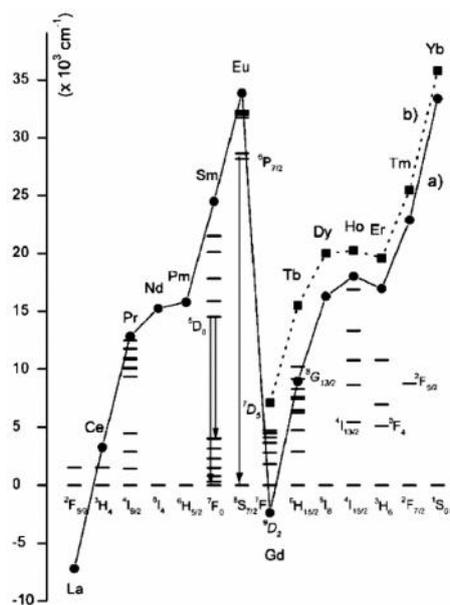


Figura 2.4 – Esquema de níveis de energia para lantanídeos bivalentes livres. Linha sólida (curva a) conecta os primeiros níveis fd, sendo transições permitidas por spin para $n = 7$ e proibidas por spin para $n > 7$. Linha tracejada (curva b) representa as transições fd permitidas por spin para $n > 7$ (Dorenbos, 2003a).

As propriedades espectroscópicas de compostos inorgânicos ativados por lantanídeos dependem não apenas das energias dos estados 4f e 5d, mas também da localização desses estados em relação às bandas da matriz cristalina. Tais posições determinam os níveis de “armadilhas” capazes de capturar um elétron da banda de condução ou um buraco da banda de valência. Portanto, seu conhecimento é fundamental para entender a performance de materiais luminescentes. Por exemplo, uma armadilha rasa o suficiente que lentamente libere cargas a temperatura ambiente é pré-requisito na busca por materiais de luminescência persistente. Adicionalmente, pode-se prever mecanismos de supressão via auto-ionização para níveis da banda de condução (Dorenbos, 2010; Bos, 2008; Dorenbos, 2003b).

2.2. Estrutura Fina Estendida de absorção de raios X (EXAFS)

EXAFS (do inglês, Extended X-ray Absorption Fine Structure) é a estrutura oscilatória observada no coeficiente de absorção de raios X de átomos no estado condensado (Koningsberger and Prins, 1988). Como ferramenta estrutural, o EXAFS complementa a familiar difração de raios X, mas não fornece nenhuma informação sobre a ordem de longo alcance. Essa técnica é

empregada para obter informações sobre o arranjo de átomos, em termos de número de coordenação, natureza dos vizinhos, distâncias interatômicas e grau de desordem da vizinhança imediata ($\sim 5 \text{ \AA}$) do átomo absorvedor (Brundle, 1992; Koningsberger and Prins, 1988; Kharton, 2009).

Um espectro típico do coeficiente de absorção de raios X de um elemento é apresentado na Figura 2.5. A energia é varrida em torno da chamada borda de absorção, em que a energia do fóton coincide com a requerida para ejetar um fotoelétron para o estado do contínuo (Kharton, 2009). A borda de absorção é identificada pelo aumento súbito do coeficiente de absorção e, junto com a pré-borda, compreende a região chamada de XANES. Seus dados são valiosos para inspecionar a simetria do sítio e a valência do elemento absorvedor (Hollas, 2004; Brundle, 1992). Por sua vez, o EXAFS é a região que se estende, tipicamente, por 1000 eV acima da borda de absorção. Suas oscilações se sobrepõem ao decaimento uniforme previsto para o coeficiente de absorção do átomo isolado, e são uma consequência direta da natureza ondulatória do fotoelétron (Koningsberger and Prins, 1988; Hollas, 2004; Kharton, 2009).

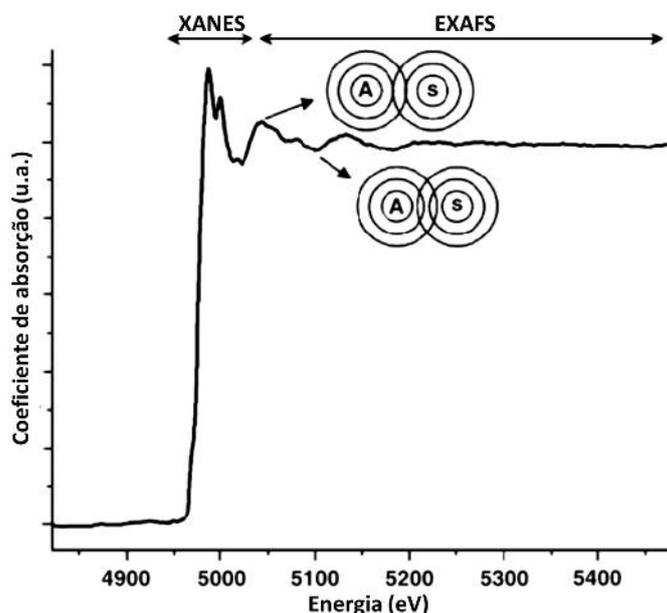


Figura 2.5 – Exemplo de um espectro de absorção de raios X, mostrando as regiões de XANES e EXAFS. Setas indicam o efeito das interferências entre ondas que representam fotoelétrons que se afastam do átomo A e são espalhados pelo átomo S (adaptado de Kharton, 2009).

Para encontrar uma relação que descreve o sinal de EXAFS, deve-se considerar o comprimento de onda λ_{fe} associado ao fotoelétron,

$$\lambda_{fe} = \frac{h}{p}, \quad (2.1)$$

onde p é o momento do fotoelétron e h é a constante de Planck. A energia cinética do fotoelétron excitado é assumida igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron no átomo,

$$\frac{p^2}{2m_e} = h\epsilon - E_0, \quad (2.2)$$

(Koningsberger and Prins, 1988). A onda do fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor (átomo A na Figura 2.5) é retroespalhada por átomos vizinhos (átomo S na Figura 2.5) e sofre interferência com a onda que se afasta. De acordo com a Mecânica Quântica, a absorção de raios X é dada por um elemento de matriz no intervalo entre esses estados inicial (elétron ligado no átomo) e final (fotoelétron que se afasta). Como esse elemento será não-nulo apenas na região próximo ao centro do átomo absorvedor, é no centro que deve ser determinado como os átomos circundantes modificam o fotoelétron resultando no sinal de EXAFS. A depender de fase relativa entre a onda que se afasta e a onda espalhada, a probabilidade de absorção de raios X será aumentada ou reduzida. Se as duas ondas estão em fase, haverá interferência construtiva e a probabilidade de absorção será maior. Mas, se as duas ondas estiverem fora de fase, haverá interferência destrutiva e a probabilidade de absorção será menor (ver Figura 2.5). À medida que a energia do fotoelétron varia, seu comprimento de onda também varia (ver Eqs. 2.1 e 2.2), alterando a fase relativa. São essas mudanças que dão origem à estrutura modulatória do espectro de absorção de raios X (Kharton, 2009; Koningsberger and Prins, 1988; Brundle, 1992).

O espectro de EXAFS é usualmente construído em função do número de onda k da onda associada ao fotoelétron (Hollas, 2004),

$$k = \lambda_{fe}^{-1}. \quad (2.3)$$

Na origem, quando $k = 0$, a energia do raio X incidente é igual a E_0 e o fotoelétron possui energia cinética também zero (Brundle, 1992). A expressão que denota o sinal de EXAFS no espaço k é dada por:

$$t(k) = \frac{m_e}{2fh^2k^2} \sum_i N_i \frac{t_i(2k)}{R_i^2} \exp(-2k^2 \dagger_i^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\} _{fe}\right) \text{sen}[2kR_i + u_i(k)] \quad (2.4)$$

onde N_i é o número de átomos do tipo i à mesma distância média R_i , e $t_i(2k)$ é a amplitude de retroespalhamento característica do átomo espalhador (Koningsberger and Prins, 1988; Hollas, 2004). O fator de Debye-Waller, $\exp(-2k^2 \dagger_i^2)$, corresponde ao grau de desordem dos átomos numa camada de coordenação, causado por efeitos de vibração térmica ou desordem estrutural. Os termos $\exp(-2R_i / \} _{fe})$ e $\text{sen}[2kR_i + u(k)]$ representam o tempo de vida e a natureza ondulatória, respectivamente, do fotoelétron. Com a transformada de Fourier desse sinal, uma ilustração da função de distribuição radial do ambiente em torno do elemento absorvedor é obtida.

2.3. Fotoluminescência

“Luminescência” refere-se à emissão de luz por um material sob algum estímulo. No caso da fotoluminescência, a fonte de excitações eletrônicas consiste em fótons de luz (Brundle, 1992; Meyers, 2000). O mecanismo PL é esquematizado num diagrama de coordenadas configuracionais, como o apresentado na Figura 2.6. Nesse diagrama,

- (i) assume-se uma distância R entre o centro emissor e os seus íons vizinhos;
- (ii) as vibrações do cristal são aproximadas por oscilações harmônicas de íons em torno da posição de equilíbrio.

Assim, a curva de energia potencial do centro emissor é uma parábola, centrada em R_0 e R_0' para os estados fundamental e excitado, respectivamente. As linhas horizontais dentro dessas parábolas representam os possíveis estados vibracionais do oscilador harmônico. As transições ópticas são representadas por setas verticais, indicando que o núcleo do centro emissor permanece praticamente na mesma posição durante esses processos (princípio de Franck-Condon). No evento de absorção, luz de determinado comprimento de onda promove uma transição eletrônica de um dos estados vibracionais do nível fundamental para um dos estados vibracionais do nível excitado. O sistema pode

relaxar por emissão de fônons para uma nova posição de equilíbrio, alcançando o menor estado vibracional do nível excitado. Neste ponto do diagrama, uma transição radiativa (em que parte da energia é liberada na forma de luz) pode ocorrer no retorno para um dos estados vibracionais do nível fundamental. O fóton emitido possui energia menor do que a do fóton absorvido e portanto a banda de emissão é deslocada para maiores comprimentos de onda quando comparada à banda de absorção (deslocamento de Stokes). O centro então finalmente relaxa para o fundo do estado fundamental outra vez por emissão de fônons (Ye, 2010; Yukihiro, 2011).

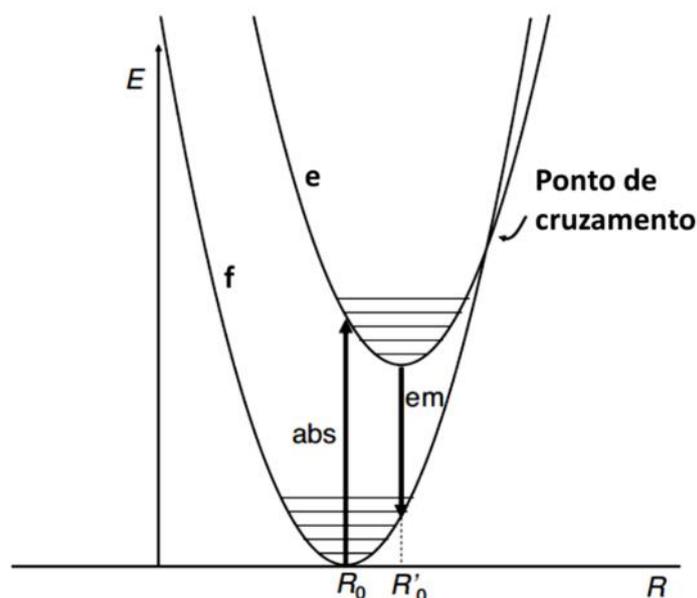


Figura 2.6 – Diagrama de coordenadas configuracionais representando as curvas de energia potencial dos estados fundamental (f) e excitado (e) de um centro emissor, em função da distância R entre ele e seus íons vizinhos. As linhas horizontais representam os níveis de energia vibracional. As setas verticais indicam as energias dos processos de absorção (abs) e emissão (em) de fótons (adaptado de Yukihiro, 2011).

O diagrama da Figura 2.6 também mostra que existe uma probabilidade de o sistema alcançar níveis vibracionais onde as duas parábolas se cruzam. Se isso ocorrer, a relaxação para o estado fundamental pode ocorrer simplesmente por emissão de fônons através dos estados vibracionais desse nível, representando transições não-radiativas (Yukihiro, 2011).

Em particular sobre os íons terra-rara, os elétrons da camada $4f$ ($4f^n$) são blindados do ambiente cristalino pelos orbitais $5s$ e $5p$ de modo que as posições de mínimo dos estados fundamental e excitado coincidem. Isto é, $\Delta R = 0$ no diagrama de coordenadas configuracionais, dando origem a estreitas linhas de emissão $4f-4f$. Apenas as transições que ocorrem entre níveis de energia que

são afetados pelo campo cristalino, como as transições 5d-4f do Ce^{3+} e do Eu^{2+} , a emissão pode ser larga (banda) (Cotton, 2006; Yukihiro, 2011).

2.4. Luminescência estimulada por raios X (XEOL)

Uma grande variedade de compostos emite luminescência quando eles são irradiados por raios X (Sham, 2002). XEOL (do inglês, X-ray Excited Optical Luminescence) é essencialmente um evento de transferência de energia no qual um fóton de raio X é convertido em vários fótons de menor energia por um material cintilador (Sham, 2000; Rodnyi, 1997).

Os três sub-processos do mecanismo de cintilação são ilustrados na Figura 2.7. Os fótons de raios X interagem com a matéria predominantemente por efeito fotoelétrico, deixando o átomo absorvedor com uma camada interna ionizada. No retorno desse átomo ao equilíbrio, transições radiativas ou não-radiativas irão ocorrer entre as demais camadas eletrônicas. Isto é, um elétron de uma camada externa, reduz sua energia para preencher a vacância deixada pelo elétron ejetado, e o excesso de energia é liberado através da emissão de um fóton de raio X ou de um elétron, conhecido como elétron Auger (Rodnyi, 1997; Cao, 2004).

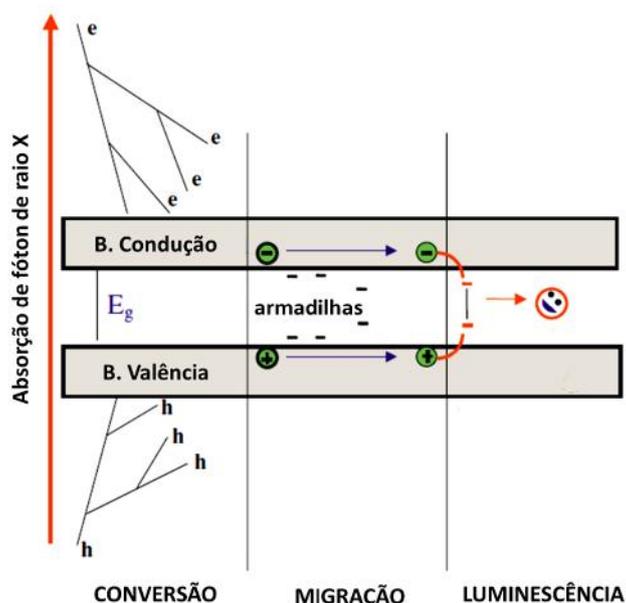


Figura 2.7 – Esquema do mecanismo de cintilação. O processo é dividido em três estágios consecutivos: conversão, transporte e luminescência (adaptado de Nikl, 2006).

Usualmente, a probabilidade de decaimento não-radiativo é a maior. O elétron Auger e o elétron primário são, em princípio, indistinguíveis e atravessam

o material podendo provocar ionizações terciárias, etc., por espalhamento de elétrons. O fóton de raio X secundário, por sua vez, também pode ser absorvido por outro átomo resultando em novas ionizações. Portanto, o mecanismo de relaxação de um átomo com um buraco numa camada interna promove uma avalanche de ionizações (etapa conversão). Os elétrons (e buracos) migram através do material e quando atingem um valor abaixo do limite da energia de ionização, acabam interagindo com as vibrações da rede num efeito é conhecido como termalização. Os elétrons se movem para o fundo da banda de condução e os buracos para o topo da banda de valência. A energia do par elétron-buraco se torna igual à energia do *bandgap* do material (Rodnyi, 1997). Nesse processo, perdas de energia devido a recombinações não-radiativas ou armadilhamento em centro de defeitos são possíveis. Se não, a captura consecutiva dos portadores de carga no centro de luminescência resultará em recombinação radiativa, isto é, na emissão de luz (Nikl, 2006).

2.5. Tempo de decaimento

Num experimento de luminescência em que se usa um feixe contínuo como excitação, o sistema rapidamente converge para um estado de equilíbrio: a taxa de excitação se iguala à taxa de recombinação e a densidade de portadores de carga criados pela interação com fótons é constante no tempo. Em contrapartida, quando o material é excitado por uma série de pulsos, a concentração desses portadores é fortemente dependente do tempo. A técnica de monitorar a luminescência em função do tempo decorrido após um pulso de excitação permite obter informações a respeito da relaxação eletrônica e dos vários mecanismos de recombinação, até mesmo canais não-radiativos (Meyers, 2000; Brundle, 1992). Para isso, além dos usais lasers UV, a radiação síncrotron é uma ferramenta bastante conveniente. A excitação seletiva de diferentes estados eletrônicos pode ser usada para investigar a interação dos portadores de carga na região excitada decorrente da cascata de espalhamentos inelásticos e/ou eventos Auger (Mikhailin, 2000).

Quando uma amostra é excitada com um pulso de luz estreito, inicialmente uma população c_0 de centros luminescentes ficará no estado excitado. Após o pulso, essa quantidade diminuirá de acordo com

$$\frac{dc(t)}{dt} = (\Gamma + K_{nr})c(t), \quad (2.5)$$

onde $c(t)$ é o número de centros luminescentes excitados no instante t após a excitação, Γ é a taxa de emissão e K_{nr} é a taxa de decaimento não-radiativo (Lakowicz, 2006). A integração da Eq. (2.5) mostra o caráter exponencial do decaimento da população de centros luminescentes no estado excitado,

$$c(t) = c_0 \exp(-t/\ddagger). \quad (2.6)$$

A Eq. (2.6) pode ser reescrita em termos da intensidade de luminescência, I_l , que é proporcional a $c(t)$ e a efetiva quantidade mensurável num experimento prático

$$I_l(t) = I_{l0} \exp(-t/\ddagger), \quad (2.7)$$

onde I_{l0} é a intensidade no instante $t = 0$ e \ddagger^B corresponde à soma das taxas que despovoam o estado excitado, $\ddagger = (\Gamma + K_{nr})^{-1}$. Portanto, o parâmetro τ é a quantidade média de tempo que um centro luminescente permanece no estado excitado após a excitação, chamado de tempo de vida. Vale ressaltar que o tempo de vida é um média estatística, mas nem todos os centros emitirão no mesmo instante correspondente a τ . Quando o número de centros luminescentes excitados é grande, alguns irão emitir logo após a excitação enquanto outros sofrem atrasos maiores do que o tempo de vida. Essa distribuição temporal de fótons emitidos caracteriza o decaimento de intensidade. Por sua vez, o tempo de decaimento corresponde ao instante no qual I_l cai para $1/e$ da intensidade em $t = 0$ (Lakowicz, 2006).

A partir de um gráfico $\ln I_l(t)$ versus t , o tempo de decaimento pode ser determinado tanto a partir do coeficiente angular como através do ajuste dos dados a modelos de decaimento. O modelo mais usado é o que consiste de multi-exponenciais, o qual assume que a intensidade decai como uma soma de decaimentos exponenciais simples:

$$I_l(t) = \sum_{i=1}^n r_i \exp(-t/\ddagger_i). \quad (2.8)$$

Nessa expressão, \ddagger_i são os tempos de decaimento, n é o número de tempos de decaimento e r_i representa a amplitude das componentes em $t = 0$. O significado das componentes r_i é variado. Quando a amostra apresenta um único centro

luminescente, assume-se que eles apresentam a mesma taxa de decaimento radiativo e portanto r_i é a fração de centros em diferentes conformações. Porém, se existe uma mistura de centros luminescentes, os valores relativos de r_i dependerão tanto da concentração, como da capacidade de absorção e produção de luz de cada centro. Nesse caso, a interpretação dos r_i é mais complexa (Lakowicz, 2006).

2.6. Luminescência Termicamente estimulada

A luminescência termicamente estimulada, também conhecida por termoluminescência (TL), é a emissão de luz por um semicondutor ou isolante quando aquecido, devido a uma prévia absorção de energia por irradiação (Chen, 1976; Pagonis, 2006).

O processo pelo qual os materiais emitem luz quando aquecido pode ser entendido considerando o modelo apresentado na Figura 2.8, no qual apenas dois tipos de estados localizados são encontrados no *bandgap* do material. A denominação de “estados localizados” refere-se à localização de estados centrados em defeitos, em contraposição às bandas de valência e de condução que se estendem por todo o cristal. No esquema da Figura 2.8, um dos estados atua como armadilha de elétron e o outro como centro de recombinação (armadilha de buraco) (McKeever, 1988). Considerando que:

(a) Todas as transições para ou a partir dos estados localizados envolve a passagem do portador de carga através das bandas “não-localizadas”;

(b) Estados de armadilhas (Figura 2.8, nível T) são aqueles cuja probabilidade de uma carga capturada ser termicamente excitada para a respectiva banda não-localizada é maior do que a probabilidade dela se recombinar com um portador de carga livre e sinal oposto. Reciprocamente, um centro de recombinação (Figura 2.8, nível R) é aquele cuja probabilidade de uma carga capturada sofrer recombinação com um portador de carga livre e sinal oposto é maior do que a probabilidade de excitação térmica. Então pode-se definir um “nível de demarcação” como sendo o nível de energia no qual essas duas probabilidades são iguais. Na Figura 2.8, existe um nível de demarcação para os elétrons (D_e) e um para os buracos (D_h);

(c) Transições envolvendo elétrons da banda de condução para as armadilhas de elétrons, ou de buracos da banda de valência para armadilhas de buracos, são não-radiativas (fônons são emitidos);

(d) Transições de elétrons livres na banda de condução para recombinação com buracos são radiativas (fótons são emitidos).

A absorção de radiação de energia maior do que a energia de *bandgap* resulta na ionização de elétrons da banda de valência em direção à banda de condução, produzindo buracos na banda de valência (Figura 2.8, transição 1). A recombinação direta de elétrons e buracos livres através do *bandgap* é um processo menos provável do que o indireto, especialmente em semicondutores e isolantes. Para que recombinação ocorra, primeiramente os elétrons devem ser capturados nos níveis de armadilha e os buracos nos centros de recombinação (transições 2 e 5, respectivamente). Em seguida, os elétrons capturados devem absorver energia E suficiente para serem libertados de volta à banda de condução (transição 3), de onde a recombinação é possível (transição 4) (McKeever and Chen, 1997; McKeever, 1988).

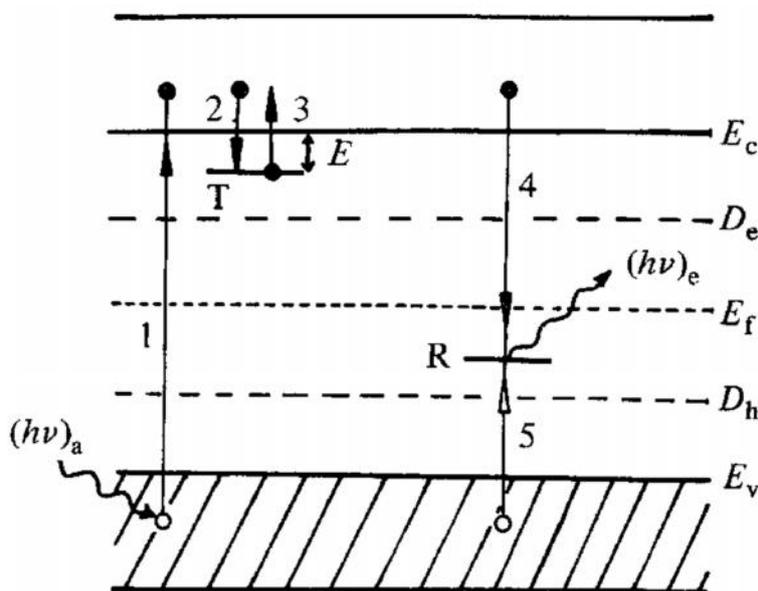


Figura 2.8 – Modelo de dois níveis para TL. Transições permitidas: (1) ionização; (2) captura do elétron na armadilha; (5) captura do buraco no centro de recombinação; (3) liberação do elétron para a banda de condução; (4) recombinação radiativa e emissão de luz. Situação análoga vale para os buracos (adaptado do McKeever, 1988).

A intensidade TL, $I_{TL}(t)$, a qualquer instante do aquecimento é proporcional à taxa de recombinação de buracos e elétrons no nível R. Sabendo

que a probabilidade de um portador de carga ser termicamente liberado de sua armadilha está exponencialmente relacionada a E/k_B , onde E é a “profundidade da armadilha” e k_B é a constante de Boltzmann, as equações que descrevem o esvaziamento de armadilhas que originam um pico TL são:

$$I_{TL} = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c, \quad (2.9a)$$

$$-\frac{dn'}{dt} = s n' e^{-E/k_B T} - A_n (N' - n') n_c, \quad (2.9b)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn'}{dt}, \quad (2.9c)$$

onde m é a concentração de buracos em centros de recombinação; n' é a concentração de elétrons em armadilhas; n_c é a concentração de elétrons livres na banda de condução; N' é a concentração de armadilhas; A_m é a probabilidade de recombinação e A_n é a probabilidade de rearmadilhamento (McKeever, 1988; Chen, 1976). O fator pré-exponencial s na equação (2.9b), usualmente chamado de “fator de frequência”, pode ser interpretado como o número de vezes por segundo que um elétron interage com os fônons da rede tentando escapar da armadilha (Chen, 1976; Pagonis, 2006).

Para resolver essas equações, Halperin e Braner (1960) assumiram $|dn_c/dt| \ll |dn'/dt|$ e $n_c \ll n'$, e encontraram

$$I_{TL} = s n' e^{-E/k_B T} A_m \cdot m / [A_m m + A_n (N' - n')]. \quad (2.10)$$

Portanto, caso o rearmadilhamento seja desprezível, ou seja, $A_m m \gg A_n (N' - n')$ e a equação (2.10) se reduz a

$$I_{TL} = s n' e^{-E/k_B T}. \quad (2.11)$$

Essa condição é conhecida como cinética de primeira ordem, ou caso de Randall & Wilkins. Mas, ao considerar que o rearmadilhamento é predominante de modo que $A_m m \ll A_n (N' - n')$ e, adicionalmente, que $N' \gg n'$ com $n' = m$, então:

$$I_{TL} = (s A_m / N' A_n) n'^2 e^{-E/k_B T} \quad (2.12)$$

Chamada de cinética de segunda ordem ou caso de Garlick & Gibson. Vale ressaltar que as mesmas equações são válidas para o caso “inverso”, em que TL resulta de buracos termicamente libertados de armadilhas de buracos para a

banda de valência e sofrendo recombinação com elétrons nos centros (Chen, 1976).

Uma “curva TL” é o gráfico da quantidade de luz emitida durante o processo TL em função da temperatura da amostra. Essa curva consiste de picos que podem ser analisados para determinar os parâmetros cinéticos como energia de ativação (E), fator de frequência (s) e ordem cinética (b) do processo TL (McKeever and Chen, 1997; Pagonis, 2006).

3

Materials e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas a rota de síntese empregada na produção das amostras e as técnicas de caracterização física empregadas, reunindo as respectivas condições experimentais adotadas. Difractometria de Raios X, EXAFS e Microscopia Eletrônica de Varredura estão incluídas na seção de caracterização estrutural e microestrutural. Fotoluminescência, Luminescência estimulada por raios X, Termoluminescência e Tempo de decaimento dizem respeito às investigações ópticas.

3.1. Síntese

3.1.1. Rota sol-gel assistida por PVA

O álcool polivinílico (PVA) pode ser usado em uma rota do tipo sol-gel com a vantagem de ser um material de baixo custo (Nguyen, 1999; Lu and Saha, 2001; Karami and Taala, 2011). Tal rota nunca havia sido empregada para síntese de compostos difosfatos e resultou na publicação de trabalho científico (Novais and Macedo, 2013).

Amostras policristalinas de NaYP_2O_7 e $\text{NaY}_{1-x}\text{Ln}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}$ e Dy) foram produzidas. Os precursores usados foram Na_2CO_3 (Synth, 99.5%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Vetec, 98%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (99.99%), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Fluka, 98.5%), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (99.99%), $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.999%), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%) e $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%). Uma solução de PVA (0.1 g/ml) foi preparada separadamente. Para isso, cristais de PVA (Proquímios, 94.5%) foram adicionados a água destilada e mantidos a 100 °C sob agitação magnética, em béquer coberto, até que o polímero se encontrasse completamente dissolvido (aproximadamente 24 h).

A metodologia empregada para produção da amostra não-dopada partiu de soluções aquosas individuais dos precursores, como esquematizado na Figura 3.1. Os reagentes foram usados tanto em proporção estequiométrica (razão molar $\text{Na}:\text{Y}:\text{P} = 1:1:2$), com nas estequiometrias 1.15:1:2 e 1.30:1:2. O excesso de pelo menos um dos reagentes é previsto em trabalhos que relatam a síntese de outros difosfatos (Hamady et al., 1994; Hamady and Jouini, 1996; Ferid et al., 2004a). As três soluções de partida são transparentes mas, quando misturadas, observou-se a formação de um precipitado branco (Figura 3.1 (a) e (b), respectivamente). A solubilização desse precipitado foi alcançada por adição de uma pequena quantidade de HNO_3 (Neon, 65%). Em seguida, mantendo a solução dos precursores metálicos sob agitação magnética, foi adicionada uma alíquota da solução de PVA. Na cadeia de uma molécula de PVA, ao longo da estrutura de carbonos existe um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) ligado a cada segundo átomo de carbono. É através desses grupos funcionais que os íons são homoganeamente dispersos por reações de complexação e polimerização. A função do PVA é, portanto, manter os cátions protegidos de modo que a precipitação desses íons seja evitada (Gulgun, 1999; Nguyen, 1999). A

proporção volumétrica entre a solução de PVA e a solução de metais foi 1:7.5. Especificamente, a razão molar entre os íons metálicos e o monômero do PVA foi 1:1.3. O produto foi mantido sob continuada agitação e aquecido a 80-100 °C até a formação de um gel (Figura 3.1 (c)). Nesse ponto, a agitação foi suspensa e o gel, mantido no béquer, foi seco em chapa elétrica a 100 °C. O material poroso resultante foi homogeneizado em almofariz e calcinado em duas etapas: a 400 °C por 4 h e a 600 °C por 4 h. Ambas foram realizadas em forno tipo mufla de atmosfera aberta, utilizando cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi 10 °C/min e a de resfriamento não foi controlada.

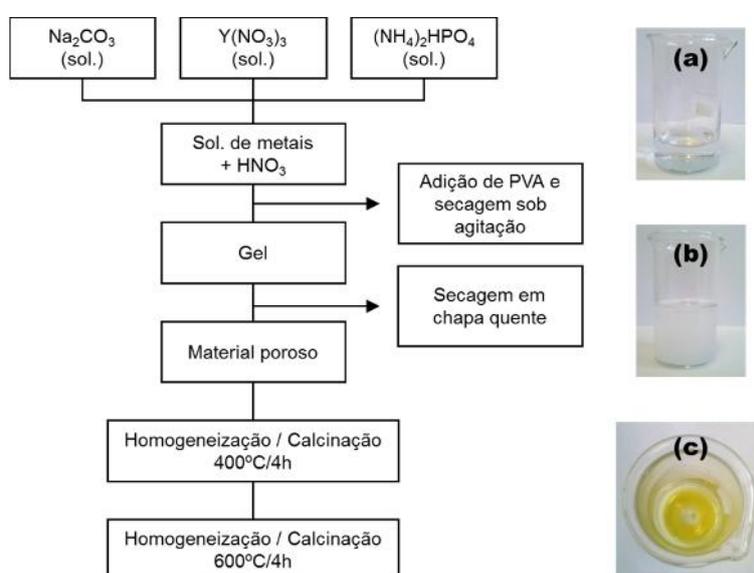


Figura 3.1 – Metodologia empregada na síntese da amostra não-dopada de NaYP_2O_7 via rota sol-gel assistida por PVA. (a) Solução individual de um dos precursores metálicos. (b) Precipitado branco, quando da mistura de soluções. (c) Gel.

Quando incorporados em matrizes como NaYP_2O_7 , lantanídeos dopantes devem ocupar o sítio do Y^{3+} devido à similaridade de suas propriedades químicas (Huang, 2010). Espera-se que a substituição seja isovalente, ou seja, não seja necessário mecanismo de compensação de carga. Assim, a quantidade de reagentes foi calculada substituindo 1 mol% ($x = 0.01$) do precursor de Y^{3+} pelo precursor do Ln^{3+} dopante, que então foram dissolvidos juntos. Dessa forma, o volume da solução de metais e a alíquota de PVA foram mantidos iguais ao caso da síntese da amostra não-dopada. As etapas seguintes compreendem a formação do gel, obtenção de massa seca e os tratamentos térmicos, similar ao que está descrito na Figura 3.1.

3.2. Técnicas de caracterização estrutural e microestrutural

3.2.1. Difratomia de Raios X

A influência da proporção estequiométrica e dos tratamentos térmicos sobre as fases cristalinas formadas foram investigados por Difratomia de Raios X (DRX). Essa técnica é baseada na natureza ondulatória dos raios X, cujos comprimentos de onda possuem a mesma ordem de grandeza da distância periódica das unidades estruturais que formam os cristais (Cullity and Stock, 2001). Os átomos atuam como centros de espalhamento do feixe incidente, e os raios espalhados irão sofrer interferência construtiva de acordo com a lei de Bragg,

$$n\lambda_{RX} = 2d' \sin \theta \quad , \quad (3.1)$$

onde λ_{RX} é o comprimento de onda dos raios X e θ é a metade do ângulo entre o feixe incidente e o refletido (Will, 2006).

As medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente em um difratômetro Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu. Os dados foram coletados em modo de varredura contínua, no intervalo de 2θ entre 10 e 50 °, com velocidade de varredura igual a 1 °/min. Adicionalmente, parâmetros de rede das amostras foram caracterizados por refinamento usando o método de Rietveld. Para isso, padrões de difração foram repetidos em modo *step scan*, sendo o intervalo de 2θ varrido entre 10 e 50 ° em passos de 0.02 ° e tempo de aquisição igual a 5 s. O aplicativo utilizado para o refinamento foi o Fullprof (Rodriguez-Carvajal, 2000).

3.2.2. Extended X-ray Absorption Fine Structure – EXAFS

As medidas de EXAFS foram realizadas para caracterizar a vizinhança dos lantanídeos dopantes quando incorporados na matriz de NaYP₂O₇. Foram investigadas as amostras NaYP₂O₇:Ce³⁺ e NaYP₂O₇:Eu³⁺.

O experimento foi realizado nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas/SP), na linha XAFS2 (projeto 15233). A absorção de raios X foi varrida em modo de fluorescência em torno das bordas L₃ do Ce (5724 eV) e L₃ do Eu (6977 eV). Os intervalos de energia foram definidos como 5615 a 6160 eV e 6860 a 7618 eV, respectivamente. A intensidade de fluorescência foi medida usando um detector de Ge (Canberra

model GL0055S) e corrigida pela intensidade do feixe incidente (I_0), registrada por uma câmara de ionização.

Os dados obtidos foram convertidos em $\mu(E)$ usando o aplicativo ATHENA (Ravel and Newville, 2005; Newville, 2001). O ajuste desse sinal experimental foi realizado com o aplicativo ARTEMIS (Ravel and Newville, 2005; Newville, 2001), com o qual foi possível obter informações sobre número de coordenação, tipo e distância dos primeiros vizinhos ao átomo absorvedor (dopante).

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia de varredura foi usada para explorar a morfologia das amostras. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra por campos magnéticos. A formação da imagem de MEV resulta da aquisição de sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons primários com a amostra. Por exemplo, na ionização dos átomos da amostra, elétrons fracamente ligados podem ser emitidos. Tais elétrons secundários (SE) são convencionalmente definidos como tendo energias abaixo de 50 eV e constituem o sinal mais amplamente usado para processamento de imagens. Outros tipos de sinais podem ser usados para obter informações sobre a topografia e também a composição da amostra. São exemplos, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e raios X característicos (Zhou and Wang, 2006).

A resolução espacial da MEV é determinada pelo comprimento de onda associado aos elétrons (λ_e),

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2Em_e}}, \quad (3.2)$$

onde h é a constante de Planck, m_e é a massa eletrônica e E refere-se à energia adquirida pelo elétron sob aceleração. Comparado aos comprimentos de onda ópticos, λ_e confere à microscopia eletrônica maiores resoluções espaciais (Clarke and Eberhardt, 2002).

As imagens de microscopia de diferentes amostras foram obtidas junto ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS). Os pós calcinados foram previamente dispersos em álcool isopropílico e então

depositados em fita de alumínio (Adere®) presa ao porta-amostras. Para recobrir as amostras, que não são condutoras, uma camada de ouro de aproximadamente 30 nm foi depositada via *sputtering* (Kurt J. Lesker Company). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (JSM-6510LV), sendo aplicada uma tensão de aceleração de 15 kV e detectando-se elétrons secundários. A magnificação máxima foi de 45000x e a distância de trabalho (WD) de 10 mm.

3.3. Técnicas de caracterização óptica

3.3.1. Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência (PL) consistem nos espectros de emissão e excitação de uma dada amostra. Os experimentos foram realizados utilizando um espectrofluorímetro ISS PC1TM, instalado no Laboratório Multiusuário da UFS, ou um espectrofotômetro VUV/UV/Vis, no Reactor Institute Delft (RID, Delft/Holanda). Esses equipamentos contavam com uma lâmpada de Xe e uma de deutério, respectivamente, como fonte de excitação. Os esquemas dos aparatos experimentais estão apresentados nas Figuras 3.2 e 3.3. Com o espectrofluorímetro da UFS (ver Figura 3.2), a amostra foi mantida a temperatura ambiente e o comprimento de onda de excitação foi selecionado usando um monocromador Jobin Yvon (H10-250). Espectros de emissão foram coletados fixando o comprimento de onda de excitação e captando a luminescência diretamente por um espectrômetro (Ocean Optics, HR2000) acoplado a uma fibra óptica. Por sua vez, no aparato do RID (ver Figura 3.3), as amostras foram montadas em um criostato de circuito fechado de He líquido (APD Cryogenics Inc. Model HC-4) e mantidas a 10 K usando um controlador de temperatura (Lake Shore 331). Comprimentos de onda foram selecionados por um monocromador ARC VM502. Ambos os espectros de emissão e excitação foram coletados usando uma fotomultiplicadora Hamamatsu acoplada a um monocromador Acton SP2300. Espectros de excitação foram varridos em passos de 0.2 nm e os de emissão em passos de 0.2 ou 0.5 nm. Todas as curvas de excitação foram normalizadas pelo espectro de excitação do salicilato de sódio, medido sob as mesmas condições experimentais. Esse material é usualmente tomado como padrão para medir o fluxo de fótons incidentes, por apresentar a intensidade de

emissão constante em 420 nm, independente do comprimento de onda de excitação dentro do intervalo de investigado neste trabalho (Seedorf et al., 1985).

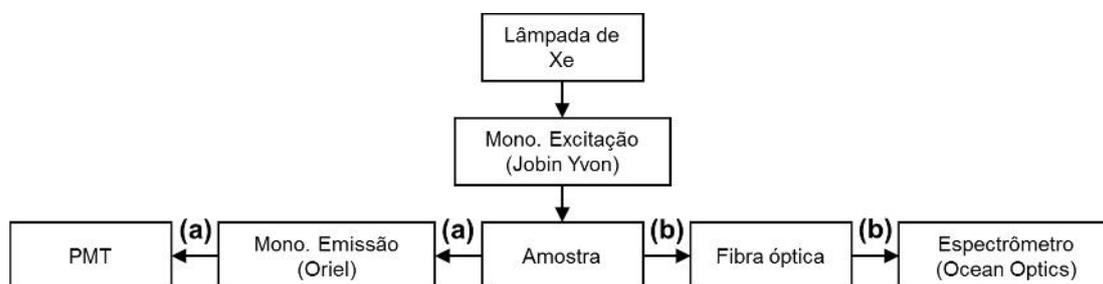


Figura 3.2 – Aparato experimental das medidas de PL na UFS. (a) Configuração da medida de excitação, (b) Configuração da medida de emissão.

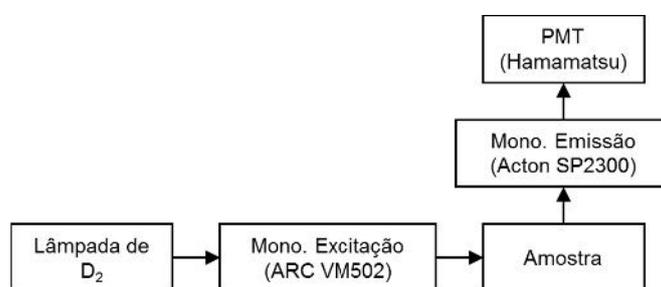


Figura 3.3 – Aparato experimental das medidas de PL nas instalações do RID.

3.3.2. Luminescência estimulada por Raios X

A eficiência de cintilação das diferentes amostras foi analisada por comparação entre suas intensidades de luminescência estimulada por raios X (XEOL). Tais medidas foram realizadas utilizando o arranjo do difratômetro Rigaku, descrito na seção 3.2.1. Nesse caso, o tubo de raios X é composto por um alvo de Co e foi operado aplicando-se 40 kV e 40 mA. A luminescência emitida pela amostra foi detectada por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro (Ocean Optics, HR2000).

3.3.3. Luminescência termicamente estimulada (Termoluminescência)

A correlação entre os níveis de energia dos dopantes em relação ao fundo da banda de condução do material e a profundidade de armadilhas obtida através de medidas de termoluminescência (TL) é fundamental para o entendimento das propriedades luminescentes de compostos opticamente ativados por lantanídeos.

Investigações TL foram realizadas somente no RID. Para medidas a baixas temperaturas, a amostra foi fixada em um criostato de N₂ líquido (Janis Research Company) e mantida a 90 K enquanto irradiada por uma fonte β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y). As curvas TL foram obtidas entre 90 e 450 K, sob diferentes taxas de aquecimento lineares estabelecidas por um controlador de temperatura Neocera (LTC-11). Por sua vez, medidas acima da temperatura ambiente foram realizadas utilizando o leitor TL/OSL Risø (TL-DA-15). Para irradiação, partículas β (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) ou radiação γ (⁶⁰Co) foram usadas. A taxa de dose fornecida por essas fontes valia 0.7 mGy/s e 0.45 Gy/s, respectivamente. Curvas TL foram obtidas entre 25 e 500 °C sob taxa de aquecimento de 0.5 °C/s. As diferentes configurações desses aparatos foram convenientes para caracterizar as amostras co-dopadas NaYP₂O₇:Ce³⁺,Dy³⁺ , NaYP₂O₇:Ce³⁺,Ho³⁺ e NaYP₂O₇:Ce³⁺,Sm³⁺.

3.3.4. Tempo de decaimento

Para certas aplicações práticas como em física de altas energias e medicina, é fundamental que o material cintilador apresente um curto tempo de decaimento da cintilação. Também é por meio da caracterização da cinética de decaimento que os mecanismos de desvanecimento da luminescência podem ser investigados (Trevisani et al., 2012; Devitsin et al., 1998).

Curvas de decaimento da luminescência das amostras dopadas, após excitação de feixe monocromático de raios X, foram medidas utilizando radiação síncrotron pulsada. Os experimentos foram realizados na linha XAFS2 do LNLS (proposta XAFS1-15177), com o anel de armazenamento no modo de operação *single bunch* (pulsos de radiação com FWHM = 345 ps e período de repetição = 311 ns). As energias de excitação foram selecionadas na região das bordas de absorção dos dopantes. O sinal de luz emitido pela amostra foi captado por uma fibra óptica acoplada a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu) conectada a um osciloscópio (Lecroy). Um segundo canal do osciloscópio estava conectado ao sinal de *trigger* do anel de armazenamento, de modo que sincronizava a captura da luz emitida com a excitação pelo pacote de elétrons (*bunch*).

4

Resultados e Discussão

Este capítulo compreende toda a caracterização realizada com para o NaYF_2O_7 e $\text{NaYF}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ neste trabalho. Uma breve discussão aborda algumas condições de síntese testadas, dentre as quais foi escolhida a temperatura e o tempo de calcinação das amostras. A influência dos dopantes nas propriedades estruturais e ópticas do material são apresentadas. Um modelo teórico para a posição dos níveis de energia criados a partir da incorporação de lantanídeos à uma matriz de difosfato é esquematizado.

4.1. Investigação das Condições de Preparação das amostras

4.1.1. Amostra não-dopada

A metodologia de produção de NaYP_2O_7 via rota sol-gel baseada em PVA foi inicialmente investigada partindo do uso dos reagentes em proporção estequiométrica, isto é, razão molar Na:Y:P igual a 1:1:2. Testes foram realizados utilizando uma temperatura de calcinação igual a 400 °C, menor do que o valor relatado na literatura para a síntese desse material por reação de estado sólido, de 600 °C (Hamady and Jouni, 1996). A essa temperatura, esperava-se a decomposição do PVA (Nelson, 1995) e sua consequente eliminação. O tempo de patamar de calcinação foi escolhido 4 h, pois pouca diferença foi percebida usando tempos mais longos. Para identificar as fases cristalinas formadas sob essas condições, medidas de difratometria de raios X foram realizadas e comparadas ao banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). A Figura 4.1 (curva a) apresenta o padrão de difração obtido. Pode-se observar que a fase cristalina de NaYP_2O_7 foi formada e, adicionalmente, pelo menos dois tipos de fase secundária também foram detectados. Um deles corresponde ao YPO_4 e o outro não foi possível identificar. A formação de YPO_4 nessa amostra, inclusive, foi favorecida a ponto de seu pico de difração principal ser mais intenso do que o da fase desejada. Por esse motivo, ensaios também foram realizados utilizando os reagentes fora da proporção Na:Y:P de 1:1:2, a começar com um excesso do precursor de sódio igual a 30%. Com as mesmas condições de calcinação (400 °C/ 4 h), a Figura 4.1 (curva b) mostra o padrão de difração obtido para a amostra cuja razão molar Na:Y:P é 1.30:1:2. Pode-se observar que a fase cristalina é majoritariamente composta de NaYP_2O_7 e, em comparação à amostra produzida sem excesso de sódio, as mesmas fases secundárias foram notadas. Porém, uma desvantagem dos pós obtidos a 400 °C é que eles apresentaram coloração escura (ver detalhes da Figura 4.1), indicando que a degradação do PVA não foi completamente eficiente.

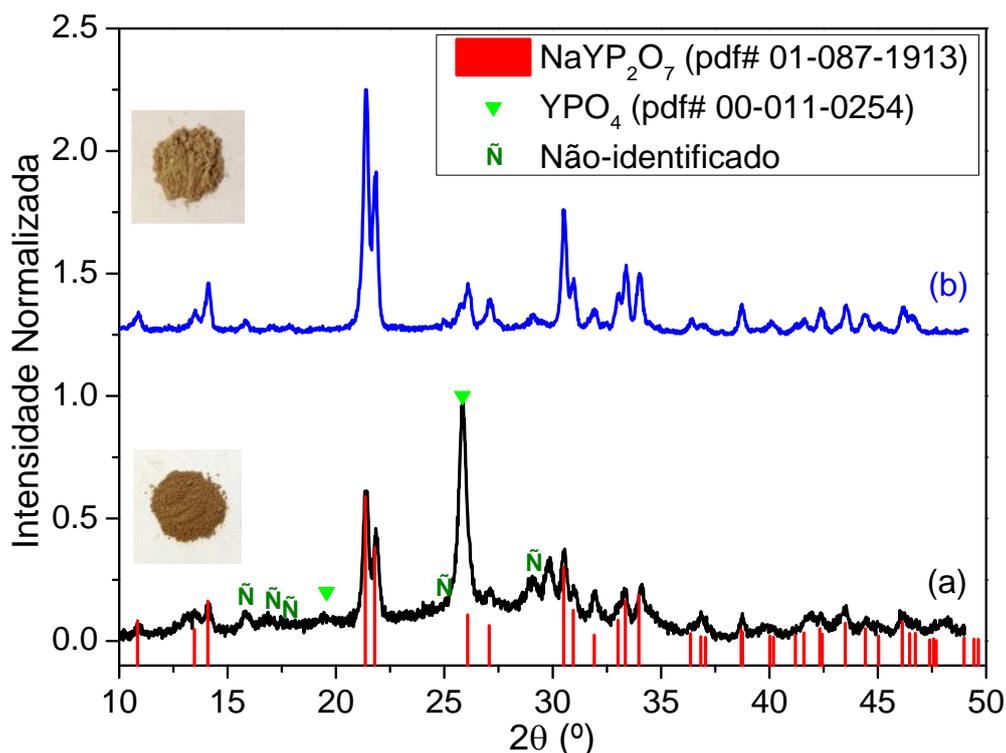


Figura 4.1 – Padrões de difração de raios X de amostras não-dopadas, após calcinação a 400 °C por 4 h. (a) Na:Y:P = 1:1:2, (b) Na:Y:P = 1.3:1:2. Nos detalhes, imagens dos pós obtidos.

Entre variados testes de calcinação da amostra por tempos mais longos ou temperaturas mais elevadas, observou-se que uma segunda calcinação a 600 °C por 4 h favorecia a homogeneidade e claridade das amostras. A Figura 4.2 apresenta os padrões de difração com os resultados desse novo tratamento térmico. Para a amostra cuja razão Na:Y:P é igual a 1:1:2 (Figura 4.2, curva a), a fase espúria de YPO₄ observada após a primeira calcinação foi substituída por outra fase rica em ítrio, Y₂P₄O₁₃, dessa vez minoritária. Esse resultado indica que a fase secundária não-identificada na Figura 4.1 (curva a) deve ser um composto de sódio, pois o segundo tratamento térmico possibilitou um rearranjo dos átomos tal que NaYP₂O₇ é obtido de forma predominante. Porém, a 600 °C a pressão de vapor do sódio se torna suficiente para superar a pressão atmosférica (Makansi, 1955), de modo que esse elemento é perdido definitivamente da composição. Por sua vez, a amostra produzida utilizando um excedente de 30% em massa do precursor de Na superestimou a proporção Na:Y:P, levando à formação de NaPO₃ como fase secundária (Figura 4.2, curva c). Assim sendo, a proporção Na:Y:P foi reajustada para 1.15:1:2 e o procedimento de duas calcinações (a 400 °C e a 600 °C, ambas por 4 h) repetido. A Figura 4.2 (curva b) apresenta o padrão de difração dessa amostra, com o qual se percebe a

obtenção de fase cristalina única. Em comparação ao trabalho de Hamady e Jouni (1996), a rota sol-gel desenvolvida neste trabalho possibilitou uma redução significativa do tempo de tratamento térmico a 600 °C: de 4 dias para 4 horas. A consequência desse fato é que foi exigida uma menor compensação de massa do precursor de sódio, além da vantagem de provocar um menor desgaste no forno utilizado.

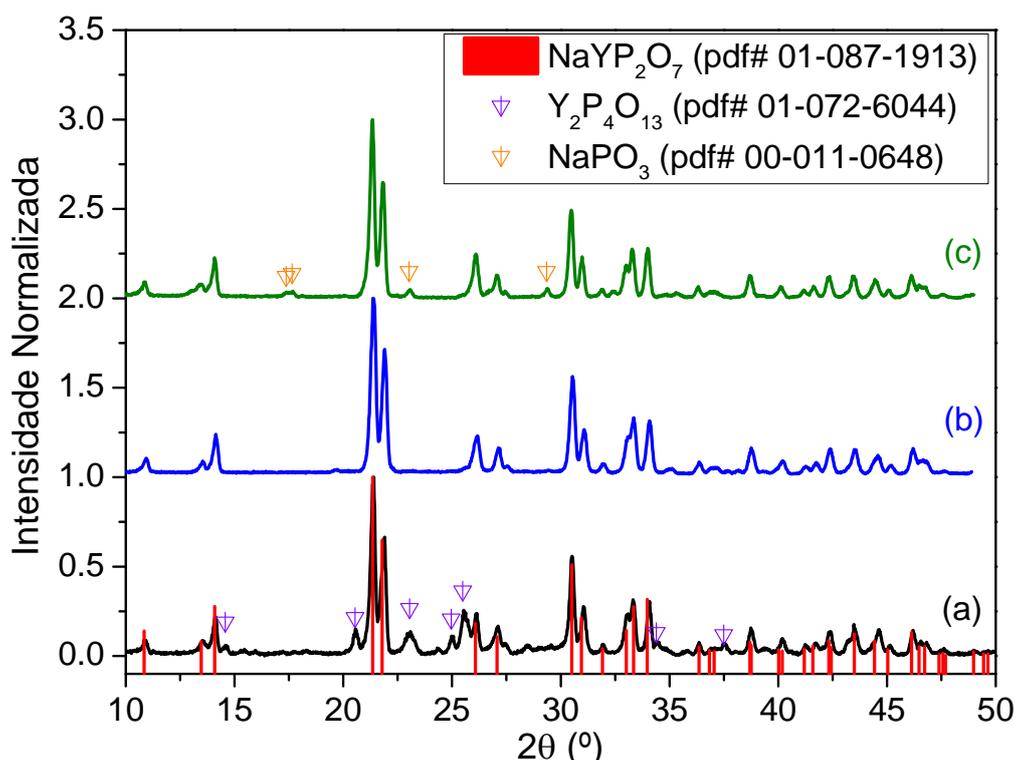


Figura 4.2 – Padrões de difração de raios X de amostras não-dopadas, após calcinações a 400 °C e 600 °C, ambas por 4 h. (a) Na:Y:P = 1:1:2, (b) Na:Y:P = 1.15:1:2, (c) Na:Y:P = 1.30:1:2.

Vale ressaltar que, a substituição de duas calcinações por um único tratamento térmico foi investigada, mas nenhum resultado foi tão satisfatório quanto o de calcinar a 400 °C e 600 °C. Como discutido, essa metodologia foi empregada com sucesso, sendo reproduzível para obtenção de fase cristalina única. Por esse motivo, os resultados que serão apresentados neste trabalho dizem respeito a amostras que passaram por ambos processos de calcinação.

4.1.2. Influência das fases espúrias

Para investigar a influência de fases espúrias como Y₂P₄O₁₃ e NaPO₃ nas propriedades ópticas das amostras, novos pós foram produzidos dopados com 1% de Eu³⁺ (concentração nominal). A Figura 4.3 reúne os padrões de difração medidos após a calcinação final a 600 °C por 4 h. Os resultados

confirmam a formação de fase cristalina única quando se utilizou razão molar Na:TR:P igual a 1.15:1:2 (em que TR corresponde à soma dos números de mol dos precursores de Y e de Eu). Para Na:TR:P igual a 1:1:2 e 1.3:1:2, a fase é majoritariamente composta por NaYP_2O_7 e as únicas fases secundárias detectadas foram $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ e NaPO_3 , respectivamente. Portanto, as condições de síntese reproduziram o material obtido na síntese da amostra não-dopada, sem que a presença do dopante levasse à segregação de novas fases.

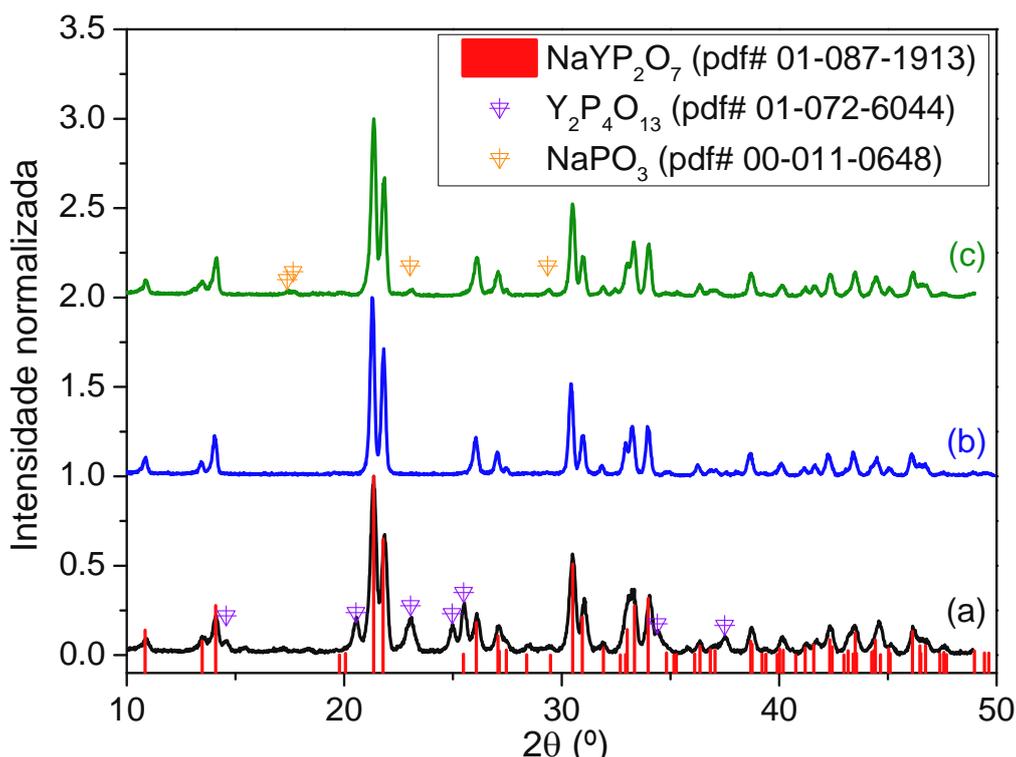


Figura 4.3 – Padrões de difração de raios X de amostras dopadas com Eu^{3+} , após calcinações a 400 °C e 600 °C, ambas por 4 h. (a) Na:TR:P = 1:1:2, (b) Na:TR:P = 1.15:1:2, (c) Na:TR:P = 1.30:1:2.

As propriedades ópticas dessas amostras foram investigadas por medidas de fotoluminescência (Novais and Macedo, 2013). O experimento foi realizado a temperatura ambiente, usando o espectrofluorímetro ISS descrito na seção 3.3.2. A Figura 4.4 apresenta a comparação entre os espectros de excitação referentes à emissão em 615 nm (2.02 eV) de cada amostra. Pode-se observar que as curvas obtidas para as amostras dopadas são compostas por uma superposição de bandas entre 200 e 250 nm, enquanto que nenhum sinal foi detectado em relação à amostra pura. Bandas largas em espectros de excitação de amostras dopadas com Eu^{3+} são bem conhecidas na literatura, sendo atribuídas a processos de transferência de carga entre os íons Eu^{3+} e O^{2-} .

, isto é, do topo da banda de valência para o lantanídeo (Blasse, 1966; Yu, 2005; Dorenbos, 2003b). Para a amostra com fase cristalina única, o espectro apresentou a maior intensidade, com máximo em 228 nm (5.44 eV). Essa banda de excitação é menor para as amostras que apresentam alguma fase cristalina além de NaYP_2O_7 , evidenciando um ombro em 206 nm (6.02 eV).

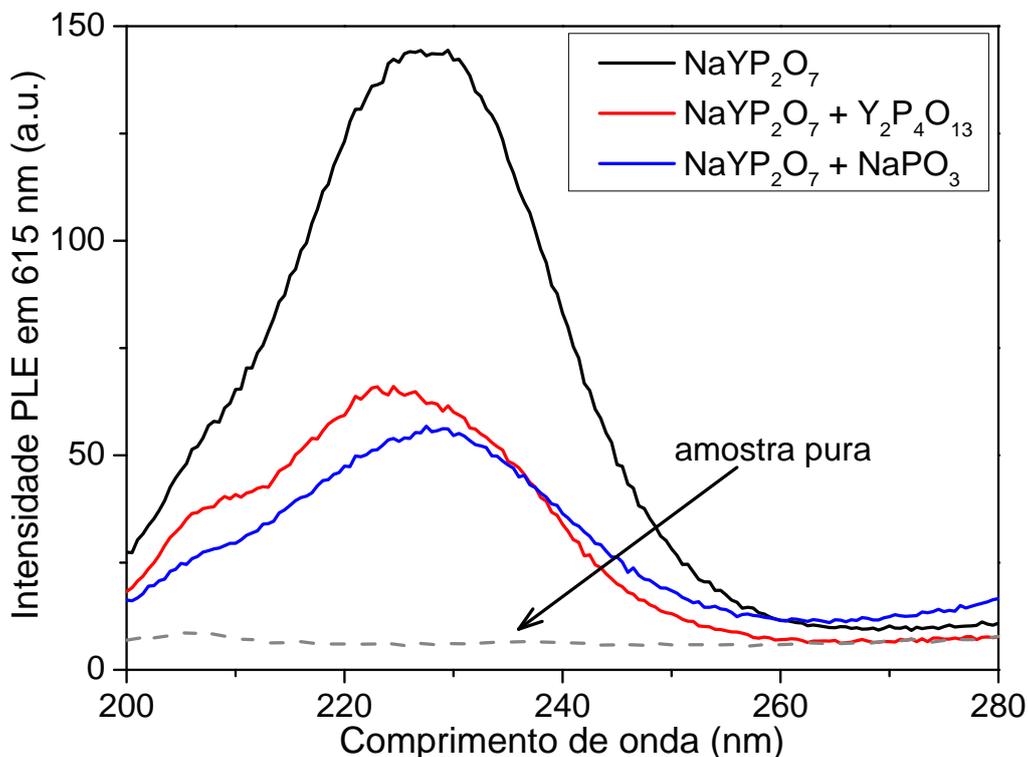


Figura 4.4 – Espectros de excitação a temperatura ambiente da emissão em 615 nm de amostras dopadas com Eu^{3+} em comparação ao da amostra pura (não-dopada).

A Figura 4.5 apresenta o espectro de emissão PL da amostra com fase cristalina única comparado aos de amostras que contêm $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ou NaPO_3 como fase espúria. As transições luminescentes $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) do Eu^{3+} foram identificadas, as quais são úteis para obter informações sobre o ambiente cristalino. Por exemplo, no espectro da amostra com fase única, o desdobramento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em 3 linhas fornece evidência para a existência de apenas um sítio de Eu^{3+} ($2J+1 = 3$ para $J = 1$) na matriz de NaYP_2O_7 . Em geral, um espectro semelhante foi observado para a amostra com fase secundária de NaPO_3 , o que pode ser entendido pelo fato de que os elementos que constituem o NaPO_3 não favorecem a introdução do európio nesse composto. Por sua vez, a influência da fase secundária de $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ foi notada de maneira mais significativa no espectro de emissão da amostra. Apenas nesse caso, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi observada, sendo um único pico em

583 nm (ver detalhe na Figura 4.5). Uma das principais características dessa transição é que, como ambos estados excitado e fundamental são não-degenerados, o número de componentes observadas está relacionado exclusivamente ao número de sítios do dopante responsável pela emissão. Adicionalmente, sabe-se que a transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ somente é possível se a simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} não for alta (Reisfeld, 1971; Zhou, 2005). Considerando que no caso da amostra de NaYP_2O_7 contendo $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ como fase espúria, os íons Eu^{3+} podem substituir os sítios de Y^{3+} em ambas as fases, a presença de apenas uma transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ no espectro de emissão indica que apenas um dos sítios é de baixa simetria. Isso é consistente com estrutura ortorrômbica do $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$, na qual os átomos de ítrio são coordenados por 7 oxigênios, formando octaedros altamente distorcidos (Ivashkevich, 2002). No espectro da amostra com fase cristalina única de NaYP_2O_7 , a transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ está ausente (ver Figura 4.5). Portanto, os resultados corroboram a ideia de o Eu^{3+} incorporado na estrutura do NaYP_2O_7 ocupada um único sítio, o qual é simetricamente coordenado por oxigênios.

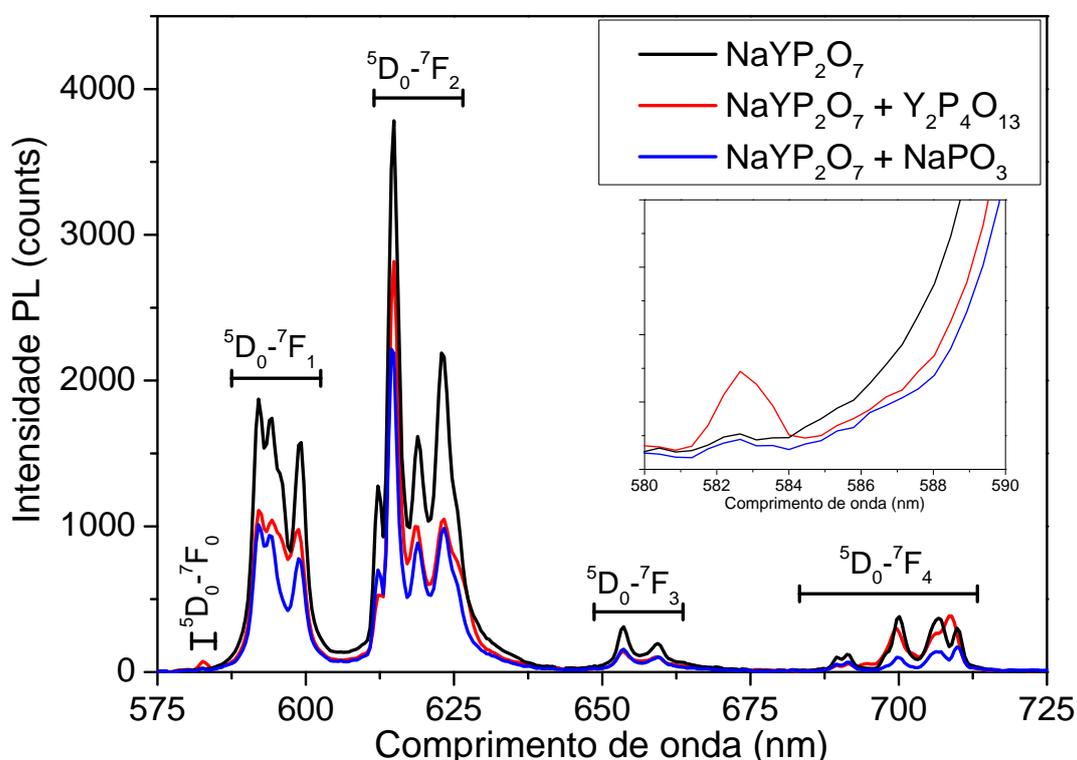


Figura 4.5 – Espectros de emissão a temperatura ambiente de amostras dopadas com Eu^{3+} sob excitação de 230 nm. No detalhe, a região da transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$.

Outra característica analisada a partir dos espectros de emissão apresentados na Figura 4.5 foi a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (integradas sobre suas respectivas componentes de Stark). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, por dipolo magnético, pode ser usada como referência já que ela não depende fortemente do ambiente cristalino (Blasse and Brill, 1969; Zhou, 2005). Com essa análise foi verificado que, independente da presença de fases secundárias, as intensidades relativas ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) são as mesmas para os espectros das diferentes amostras. Dessa forma, mesmo nas amostras que não apresentaram fase cristalina única, a principal fonte de emissão se deve à presença de Eu^{3+} na estrutura da fase majoritária de NaYP_2O_7 . A quantidade de luz emitida, entretanto, é diminuída quando as amostras contêm $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ou NaPO_3 . Isso demonstra a importância de um balanço de estequiometria para evitar a segregação de fases espúrias que podem introduzir, por exemplo, efeitos de auto-absorção indesejáveis.

4.2. Caracterização do NaYP_2O_7 e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$

Além de amostras dopadas com Eu^{3+} , o NaYP_2O_7 foi usado neste trabalho como matriz para lantanídeos (Ln) ativadores como Ce^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} . O intuito foi originar atividades luminescentes que viabilizem o uso desses materiais em aplicações práticas. A partir deste momento, apenas amostras com fase cristalina única produzidas de acordo com a metodologia descrita na seção 4.1.1 foram caracterizadas quanto à influência dos dopantes em propriedades estruturais e ópticas do composto.

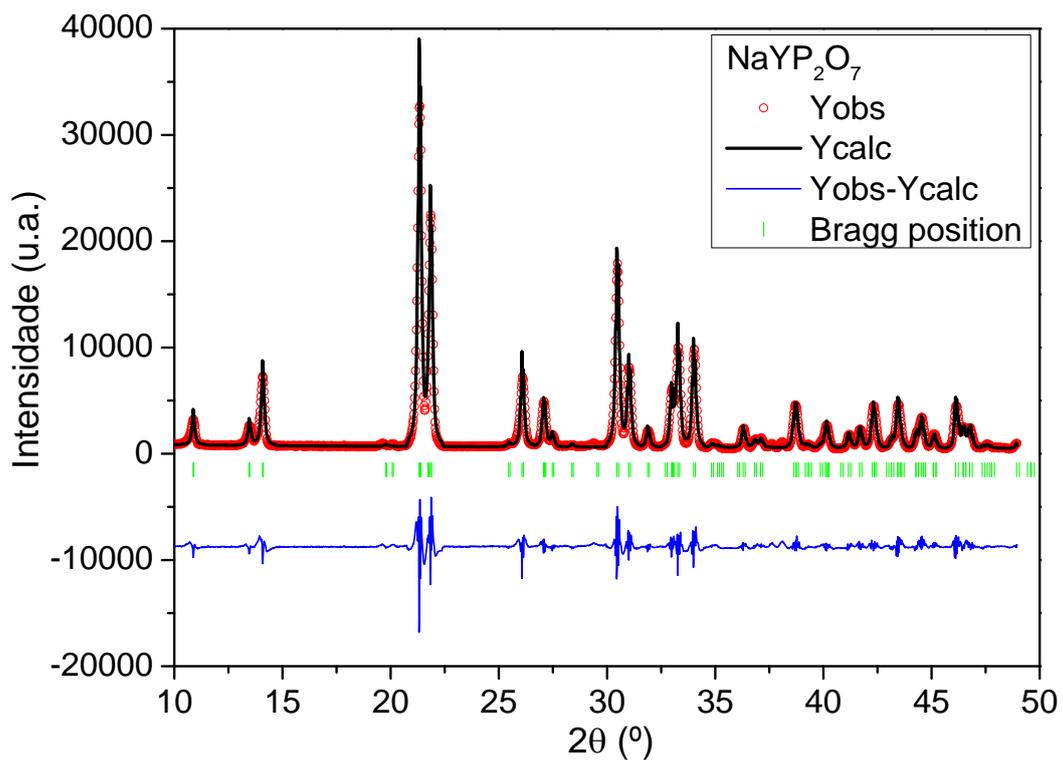
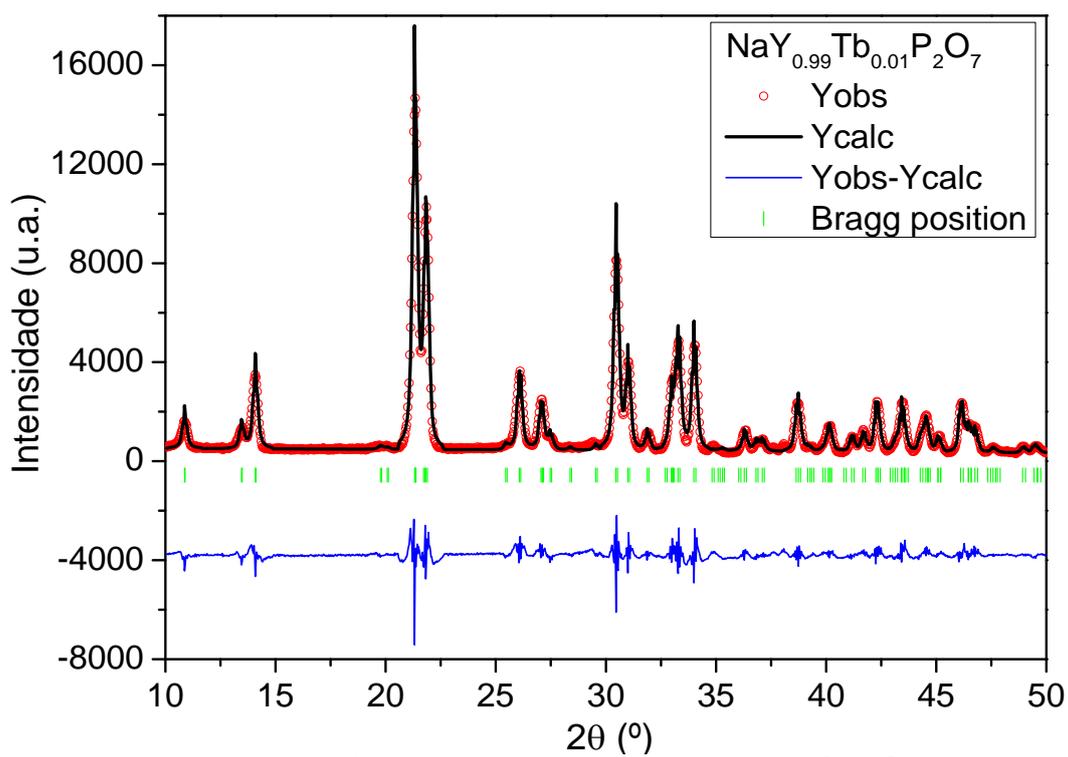
4.2.1. Propriedades estruturais

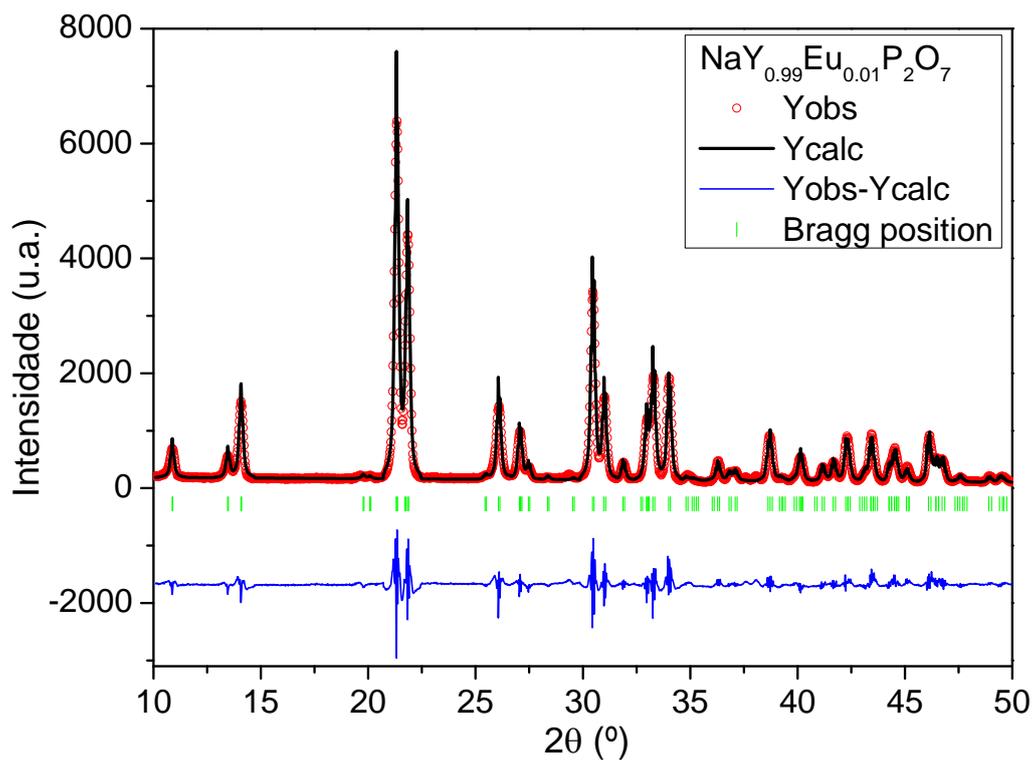
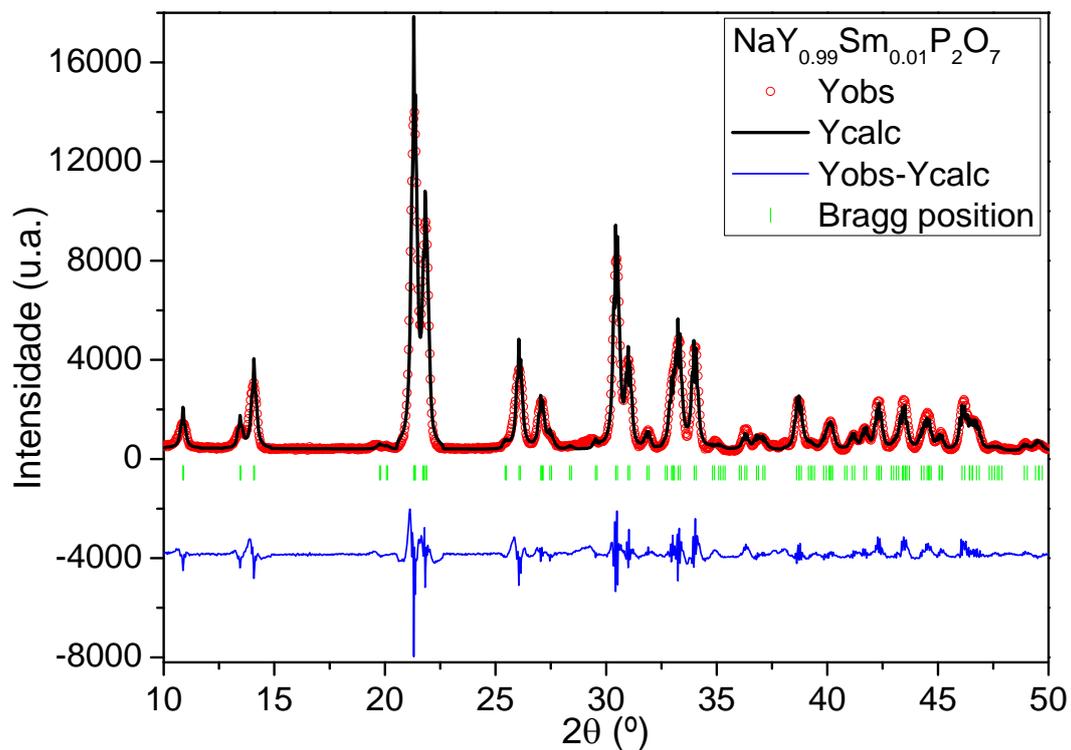
Os efeitos da incorporação de dopantes nos parâmetros de rede da estrutura cristalina foram investigados através do refinamento dos padrões de difração de raios X usando o método de Rietveld. A base do refinamento consiste no ajuste por mínimos quadrados da quantidade que define a diferença entre a intensidade observada (Y_{obs}) e a calculada a partir de um modelo (Y_{calc}), tomada sob todos os passos ao longo do intervalo 2θ de espalhamento:

$$S = \sum_i w_i (Y_{i,obs} - Y_{i,calc})^2 \quad (4.1)$$

onde w_i é o peso de cada ponto (Will, 2006). O modelo teórico de partida foi usado com base nos dados de Hamady and Jouni (1996) para a estrutura cristalina do NaYP_2O_7 . No caso das amostras dopadas, foi adicionado um novo sítio cristalográfico para o dopante cujas coordenadas (x,y,z) são as mesmas que o átomo de Y. A princípio, o fator de ocupação do Y foi reduzido para 0.99 e o do respectivo dopante foi definido como 0.01. A forma dos picos foi aproximada por uma função Pseudo-Voigt, correspondente à soma de uma função Lorentziana e Gaussiana. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.6-4.10 e os parâmetros reunidos na Tabela 4.I. Os fatores de qualidade de cada ajuste são apresentados na Tabela 4.II, e atestam a boa qualidade dos refinamentos.

De acordo com os dados reunidos na Tabela 4.I, a amostra pura apresenta uma cela unitária um pouco menor do que o valor relatado na literatura para esse material (Hamady and Jouni, 1996). O volume da célula unitária de uma série isoestrutural deve ser proporcional (não necessariamente linear) ao tamanho dos cátions (Shannon, 1976). Portanto, com a inclusão de dopantes na matriz de NaYP_2O_7 , o volume da célula unitária seguiu o comportamento previsto, aumentando segundo a ordem crescente de raios iônicos dos dopantes (ver Tabela 4.I).

Figura 4.6 – Refinamento estrutural da amostra NaYP_2O_7 .Figura 4.7 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$.

Figura 4.8 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$.Figura 4.9 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$.

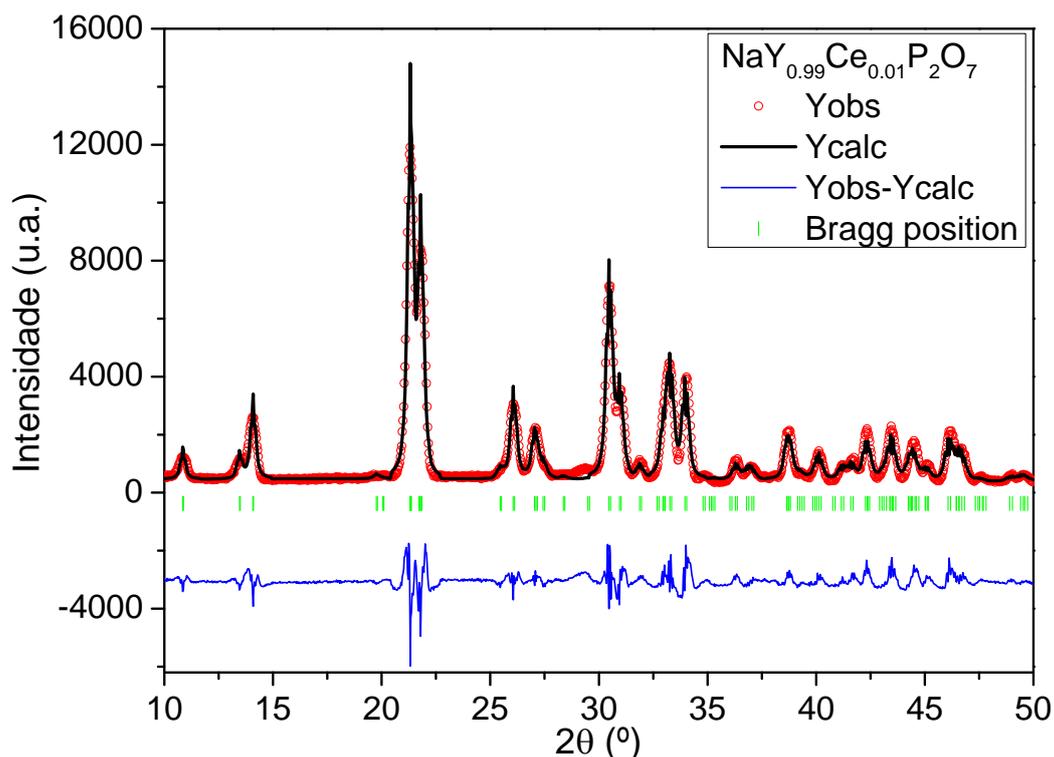


Figura 4.10 – Refinamento estrutural da amostra $\text{NaY}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{P}_2\text{O}_7$.

Tabela 4.1 – Resultados dos refinamentos estruturais usando o método de Rietveld para as amostras pura e dopadas de $\text{NaY}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Parâmetros de rede (a, b, c e β) e volume da célula unitária (V). Os valores dos parâmetros de referência foram obtidos do trabalho de Hamady and Jouni (1996). Os tamanhos dos raios iônicos dos terra-rara foram obtidos de Shannon (1976).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$s^{190:1}$	V (Å ³)
Referência	7.004(1)	5.3740(8)	8.691(1)	110.18(1)	307.04(7)
$\text{NaY}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($r_Y = 0.9 \text{ \AA}$)	7.0079(1)	5.3810(2)	8.6682(1)	110.250(2)	306.672(7)
$\text{NaY}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ ($r_{\text{Tb}} = 0.923 \text{ \AA}$)	7.0081(2)	5.3816(4)	8.6695(2)	110.256(4)	306.75(1)
$\text{NaY}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($r_{\text{Eu}} = 0.947 \text{ \AA}$)	7.0108(1)	5.3830(2)	8.6726(2)	110.276(3)	307.02(8)
$\text{NaY}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ ($r_{\text{Sm}} = 0.958 \text{ \AA}$)	7.0123(1)	5.3839(3)	8.6711(4)	110.250(5)	307.13(2)
$\text{NaY}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ ($r_{\text{Ce}} = 1.01 \text{ \AA}$)	7.0060(4)	5.3820(4)	8.6841(4)	110.224(8)	307.26(2)

Tabela 4.II – Fatores de qualidade dos ajustes.

	R_{Bragg}	R_p	R_{wp}
NaYP ₂ O ₇	3.90	11.5	14.4
NaYP ₂ O ₇ :Tb ³⁺	4.80	9.80	12.9
NaYP ₂ O ₇ :Eu ³⁺	4.64	10.6	13.3
NaYP ₂ O ₇ :Sm ³⁺	5.37	11.4	15.0
NaYP ₂ O ₇ :Ce ³⁺	5.77	12.0	15.3

De modo complementar às informações sobre a ordem de longo alcance, a técnica de EXAFS foi usada para caracterizar a estrutura local em torno de lantanídeos na estrutura do NaYP₂O₇. Esse conhecimento sobre a localização precisa de íons dopantes na matriz cristalina é muito importante uma vez que ela determina as propriedades ópticas do material (Carvajal, 2009). Neste trabalho em particular, foram investigados os casos das amostras dopada com Eu³⁺ e Ce³⁺, as quais servirão de referência na análise dos espectros de emissão e excitação de fotoluminescência.

Os espectros dos coeficientes de absorção de raios X, medidos nas bordas L₃ dos dopantes, são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 para o NaYP₂O₇:Eu³⁺ e o NaYP₂O₇:Ce³⁺, respectivamente. A partir deles, os espectros de EXAFS foram extraídos e ajustados a modelos estruturais usando os aplicativos Athena e Artemis (Ravel and Newville, 2005). Por definição, a normalização da parte oscilatória de $\mu(E)$ que leva ao espectro de EXAFS $\chi(E)$,

$$t(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)} \quad (4.2)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção medido, $\mu_0(E)$ é o coeficiente de absorção de fundo e E_0 é a energia da borda (Ravel and Newville, 2005). Os correspondentes sinais $\chi(E)$ obtidos a partir de $\mu(E)$ também são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12.

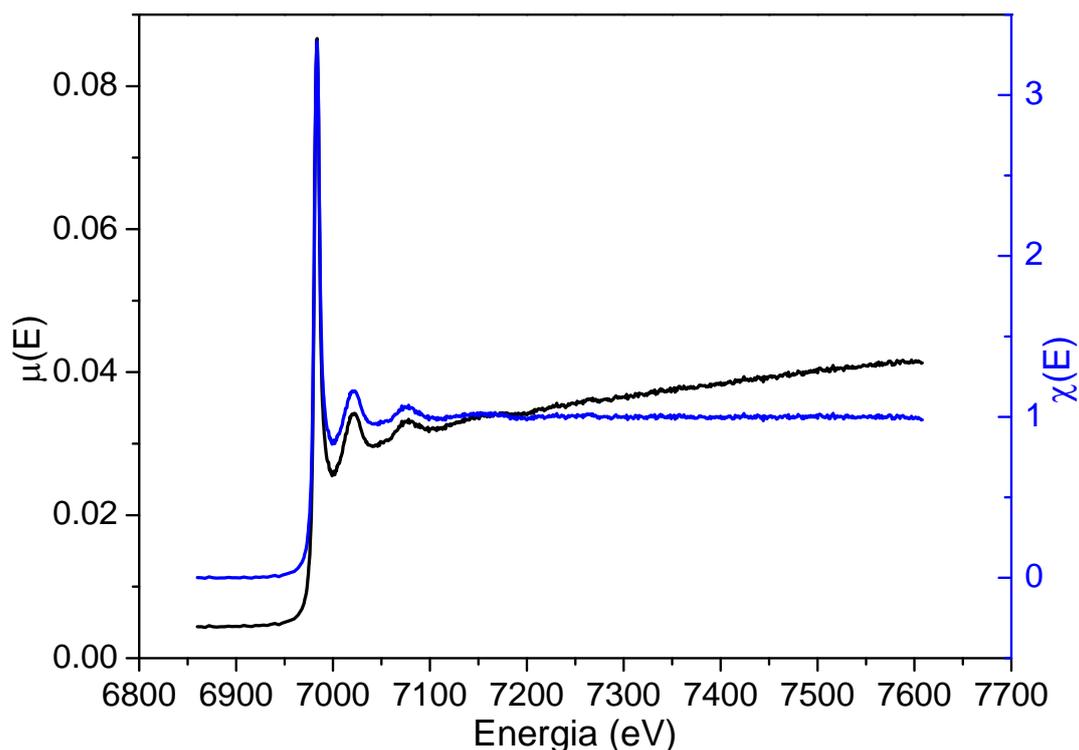


Figura 4.11 – Espectro do coeficiente de absorção de raios X, $\mu(E)$, e do sinal normalizado, e $\chi(E)$, obtidos para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ em torno da borda L_3 do Eu.

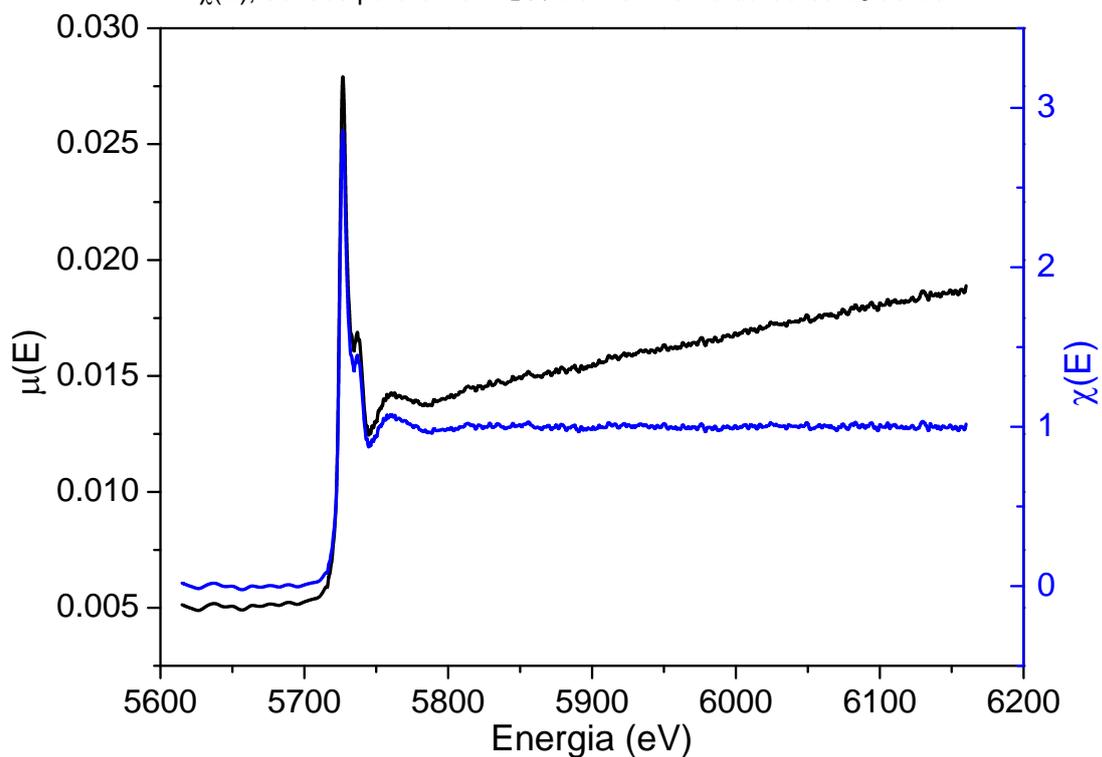


Figura 4.12 – Espectro do coeficiente de absorção de raios X e a normalização da parte oscilatória, $\mu(E)$ e $\chi(E)$, obtidos para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ em torno da borda L_3 do Ce.

As Figuras 4.13a e 4.13b apresentam o sinal de EXAFS convertido para o espaço k e a sua transformada de Fourier, que representa a distribuição radial em torno do átomo absorvedor, em relação ao Eu. Analogamente, os espectros

$\chi(k)$ e $\chi(R)$ obtidos para o Ce são apresentados nas Figuras 4.14a e 4.14b. Nessas figuras, os ajustes teóricos são mostrados pelas linhas sólidas. Os dados foram refinados assumindo que o Eu/Ce ocupa por substituição 1% dos sítios de Y^{3+} . Os caminhos de espalhamento foram calculados utilizando o algoritmo FEFF junto ao Artemis (Rehr and Albers, 2000) a partir dos dados cristalográficos do $NaYP_2O_7$ (Hamady and Jouini, 1996). Em ambos os casos, um bom ajuste foi alcançado para os espectros no espaço R. A distância calculada para os 6 íons de oxigênio em torno do absorvedor, bem como os valores esperados e o fator de Debye-Waller (que dá o grau de desordem da estrutura) estão reunidos na Tabela 4.III. Pode-se observar que a distância média TR-O determinada para o octaedro EuO_6 é a mesma que a do CeO_6 . No entanto, devido à contração dos lantanídeos com o aumento do número atômico, esperava-se a distância TR-O seguisse a tendência do tamanho do íon TR^{3+} (Karabulut, 2005). De fato, esse comportamento é observado em 4 dos 6 caminhos usados no ajuste (ver Tabela 4.III). Adicionalmente, deve-se notar que a função de distribuição radial do Ce apresentou um segundo pico (ver Figura 4.14b), que pelo ajuste foi demonstrado estar relacionado às camadas de oxigênio. Isso ilustra que o arranjo octaédrico em torno do Ce é expandido em relação ao do Eu, cuja distribuição radial referente aos oxigênios é formada por um único pico (ver Figura 4.13b). Portanto, os dois primeiros valores determinados para as distâncias entre o cério e o oxigênio são responsáveis pela subestimativa do valor médio TR-O. Assim, semelhante às análises de refinamento Rietveld (ver Tabela 4.I), os resultados de EXAFS indicam que os lantanídeos dopantes são incorporados à matriz do $NaYP_2O_7$ no sítio do Y, sendo coordenado por 6 oxigênios ligeiramente deslocados da posição original em função do tamanho lantanídeo.

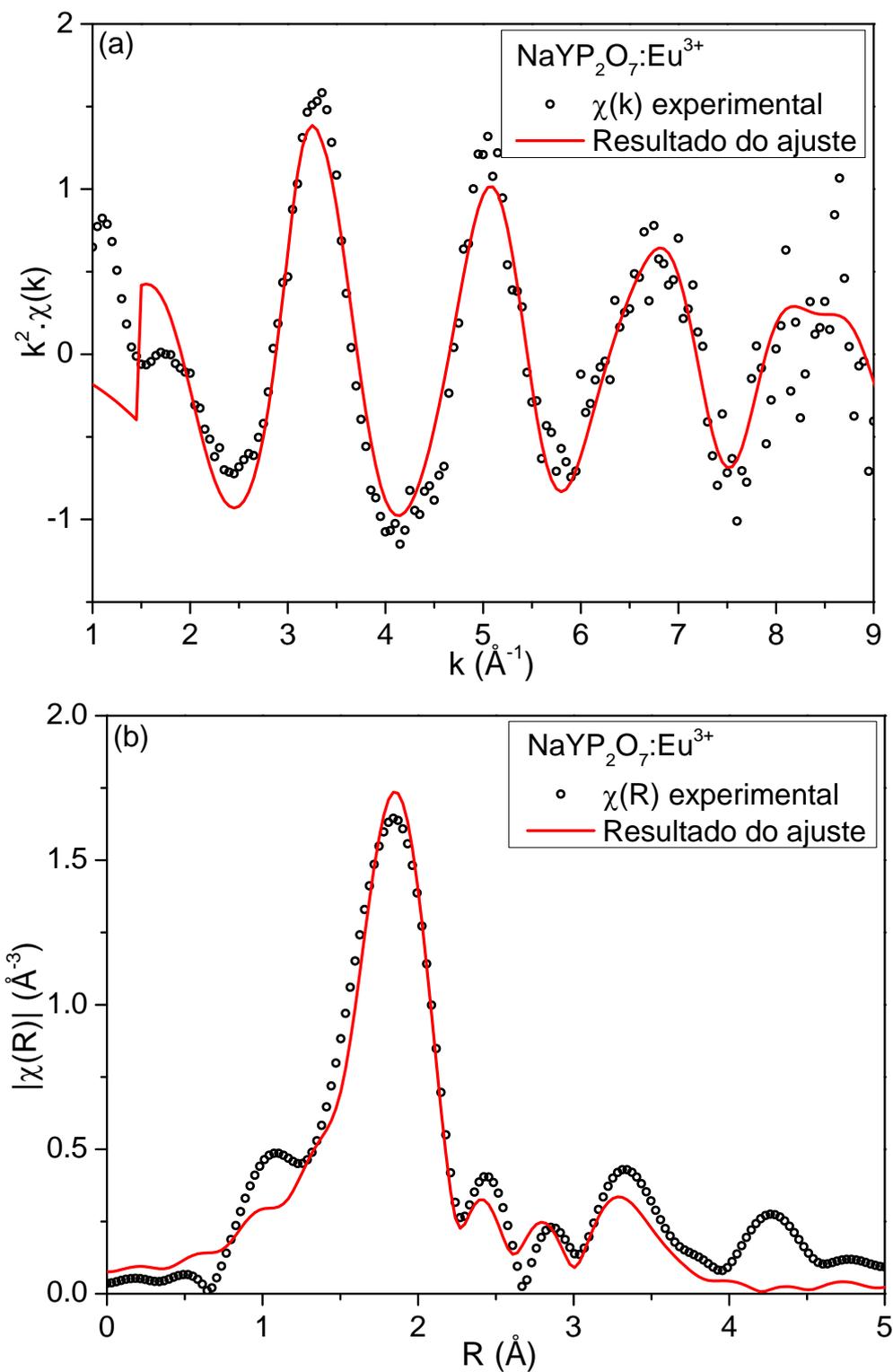


Figura 4.13 – (a) Sinal de EXAFS no espaço k e (b) distribuição radial de átomos em torno do Eu no $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$.

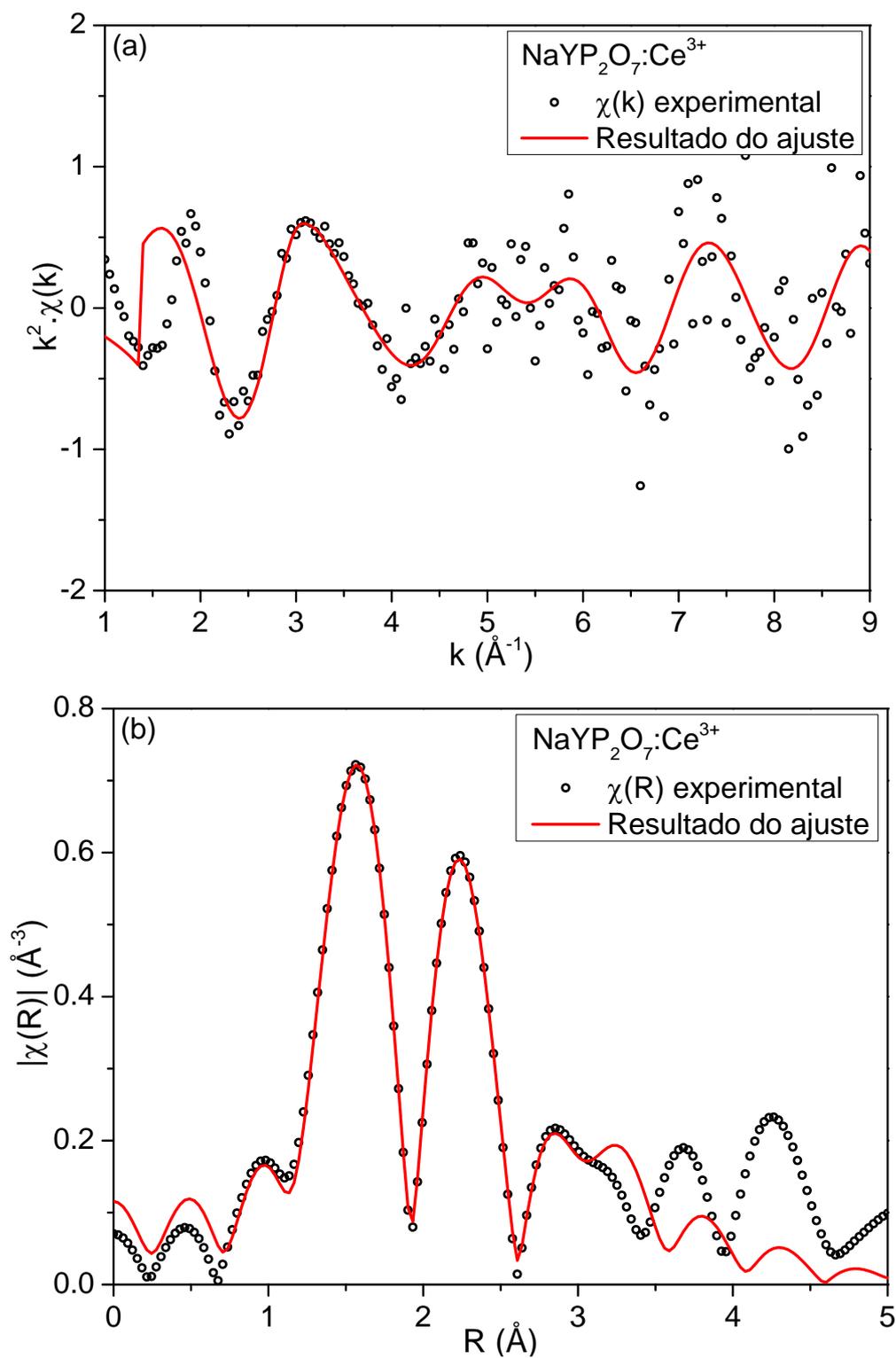


Figura 4.14 – Sinal de EXAFS no espaço k e (b) distribuição radial de átomos em torno do Ce no $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$.

Tabela 4.III – Distâncias (Å) e fator de desordem da camada de coordenação de oxigênios em torno do Eu ou Ce na amostras NaYP₂O₇:Eu³⁺ e NaYP₂O₇:Ce³⁺. Os valores da distância Y-O (composto não-dopado) obtidos a partir dos dados de Hamady and Jouini, 1996.

Átomo espalhador	Distância Y-O	NaYP ₂ O ₇ :Eu ³⁺		NaYP ₂ O ₇ :Ce ³⁺	
		Eu-O	† ²	Ce-O	† ²
O1	2.174	2.406	0.001	2.176	0.005
O2	2.208	2.360	0.002	1.896	0.035
O3	2.219	2.263	0.001	2.578	0.002
O4	2.263	2.268	0.001	2.544	0.002
O5	2.292	2.303	0.002	2.406	0.004
O6	2.332	2.331	0.003	2.395	0.001
Distância média TR-O	2.248	2.322		2.332	

4.2.2. Microestrutura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram usadas para verificar a morfologia (tamanho e forma) das amostras de NaYP₂O₇ e NaYP₂O₇:Ln³⁺ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb, Yb).

Na análise do tamanho, imagens de baixa magnificação (2000x) proporcionaram a varredura de áreas de aproximadamente 50x70 μm, como as que estão apresentadas na Figura 4.15. Em geral, partículas bem dispersas podem ser observadas e seus tamanhos foram estimados usando uma medida espacial de referência, calibrada a partir da barra de escala da micrografia usando o aplicativo Image-Pro® Plus 6.0. Na análise de até duas imagens para cada amostra, as partículas foram encontradas com tamanho médio de ~2 μm. A Tabela 4.IV apresenta a distribuição dos tamanhos estimados para as partículas de todas amostras.

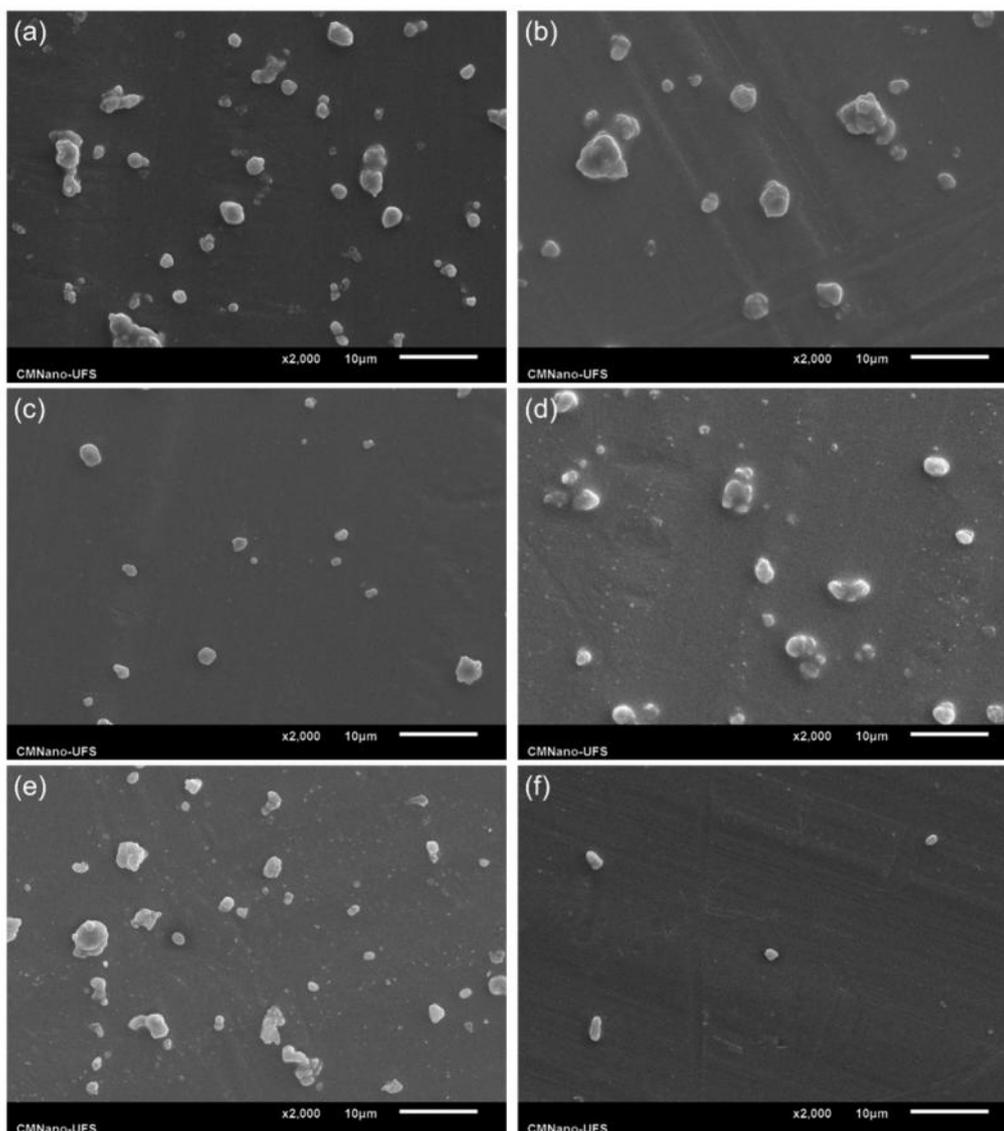


Figura 4.15 – MEV das amostras calcinadas a 600 °C. (a) NaYP_2O_7 (b) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (c) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ (d) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (e) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ (f) $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$.

Tabela 4.IV – Distribuição dos tamanhos de partículas estimada a partir das imagens de MEV.

Amostra	Distribuição de tamanhos
NaYP_2O_7	0.78 a 3.63 μm
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$	1.20 a 5.64 μm
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$	0.81 a 3.15 μm
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	0.92 a 3.15 μm
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$	0.88 a 3.25 μm
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$	0.99 a 3.20 μm

Imagens de partículas isoladas são apresentadas na Figura 4.16. Pode-se observar a predominância de geometria facetada, independentemente da presença ou do tipo de dopante.

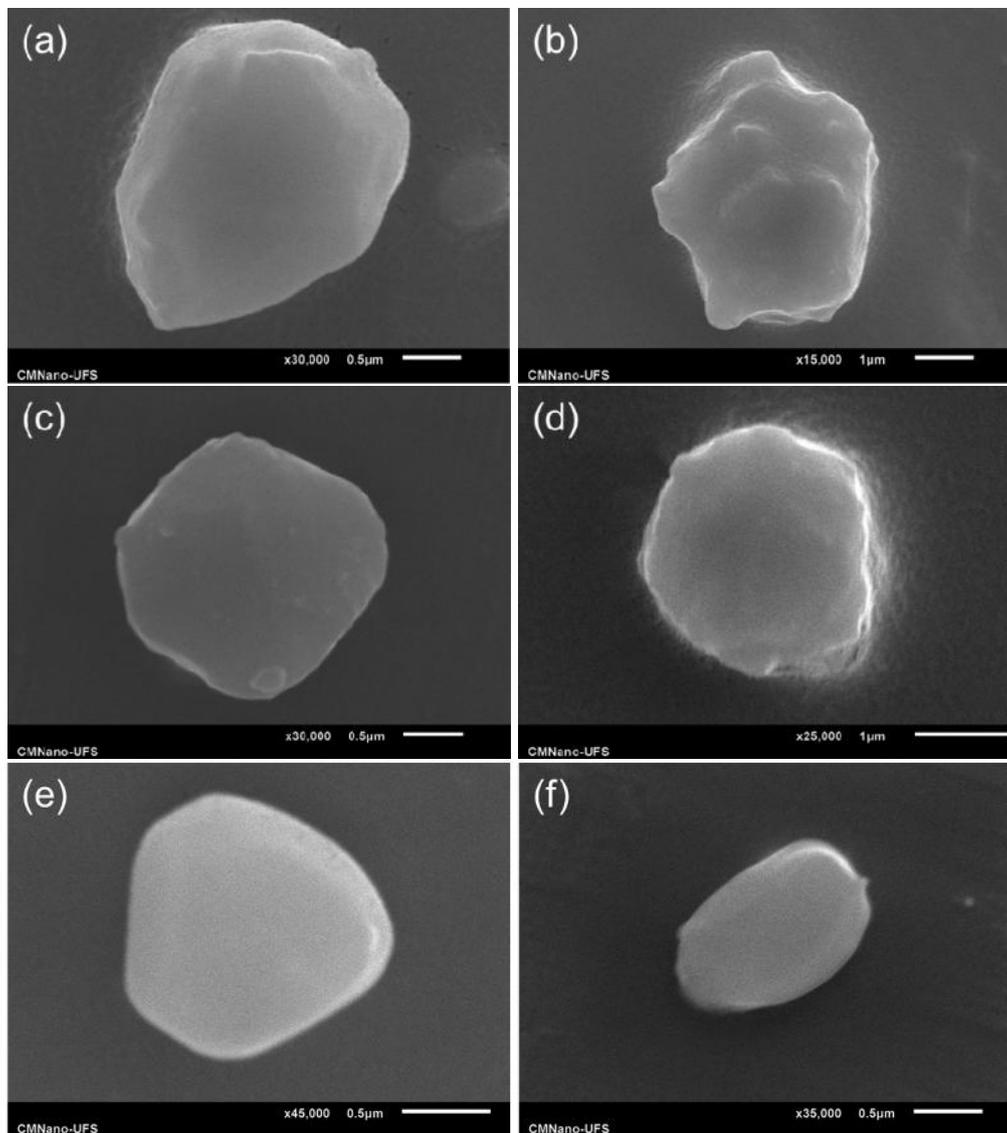


Figura 4.16 – MEV das amostras calcinadas a 600 °C. (a) NaYP₂O₇ (b) NaYP₂O₇:Ce³⁺ (c) NaYP₂O₇:Sm³⁺ (d) NaYP₂O₇:Eu³⁺ (e) NaYP₂O₇:Tb³⁺ (f) NaYP₂O₇:Yb³⁺.

4.2.3. Propriedades ópticas

4.2.3.1. Fotoluminescência

As propriedades ópticas das amostras NaYP₂O₇ e NaYP₂O₇:Ln³⁺ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb e Yb) foram primeiramente investigadas através de medidas de fotoluminescência (Novais, 2014). As Figuras 4.17-4.22 apresentam os espectros de emissão e excitação PL medidos a baixa temperatura com todas

essas amostras. Sob excitação VUV, a amostra não-dopada NaYP₂O₇ apresentou uma banda de emissão larga, com máximo em 4.46 eV (ver Figura 4.17a). O espectro de excitação medido para essa emissão (Figura 4.17b) consiste em duas bandas cujos picos estão em 7.97 e 8.61 eV. A forma relativamente estreita da primeira banda indica que ela está relacionada à excitação de elétrons localizados. Um espectro de excitação semelhante foi relatado para o YPO₄ e o NaGdP₂O₇, e nesses casos a banda estreita foi atribuída à formação de éxcitons devido à excitação dos grupos fosfatos (Yuan, 2007a; Nakazawa, 1977). Dessa forma, o pico de excitação em 7.97 eV foi atribuído à energia E^{ex} necessária para criação de éxcitons no NaYP₂O₇. Por sua vez, a banda centrada em 8.61 eV deve estar relacionada à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, como será discutido em seguida. Como a banda de emissão observada na Figura 4.17a foi medida sob excitação de 8 eV, pode-se supor que ela está relacionada à recombinação de éxcitons auto-armadilhados na matriz de NaYP₂O₇.

Em relatos da literatura envolvendo diferentes difosfatos, a energia de *bandgap* (E_{VC}) foi determinada com base no início da borda de absorção (Yuan, 2007b). Os autores encontram o valor de 7.7 eV e o atribuíram como *bandgap* típico dos ATRP₂O₇. Entretanto, uma análise mais aprofundada desse valor demonstra que ele representa apenas o início da criação de éxcitons e subestima a energia do *bandgap* por não levar em conta a energia de ligação elétron-buraco no éxciton. Baseado em compostos cuja energia E_{VC} era conhecida, Dorenbos (2005) encontrou que $E_{VC} = 1.08 \times E^{ex}$, e essa relação será seguida para determinar a energia de *bandgap* do NaYP₂O₇ neste trabalho. Como $E^{ex} = 7.97$ eV (ver Figura 4.17b), tem-se $E_{VC} = 8.61$ eV e esse valor corresponde ao máximo da segunda banda de excitação observada na Figura 4.17b.

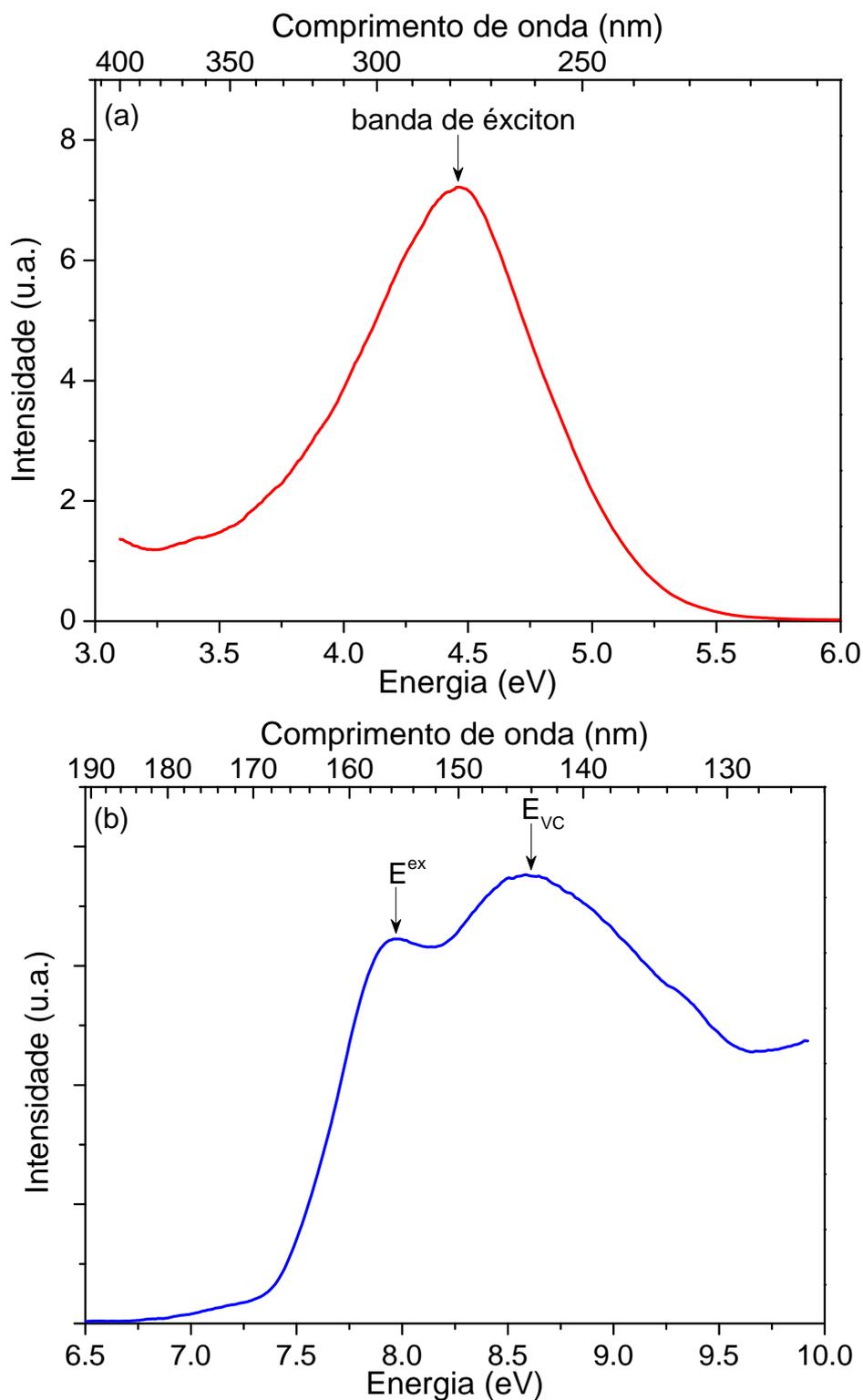


Figura 4.17 – (a) Espectro de emissão do NaYP₂O₇ medido sob excitação de 8.00 eV. (b) Espectro de excitação da emissão em 4.43 eV. As medidas foram realizadas a 10 K.

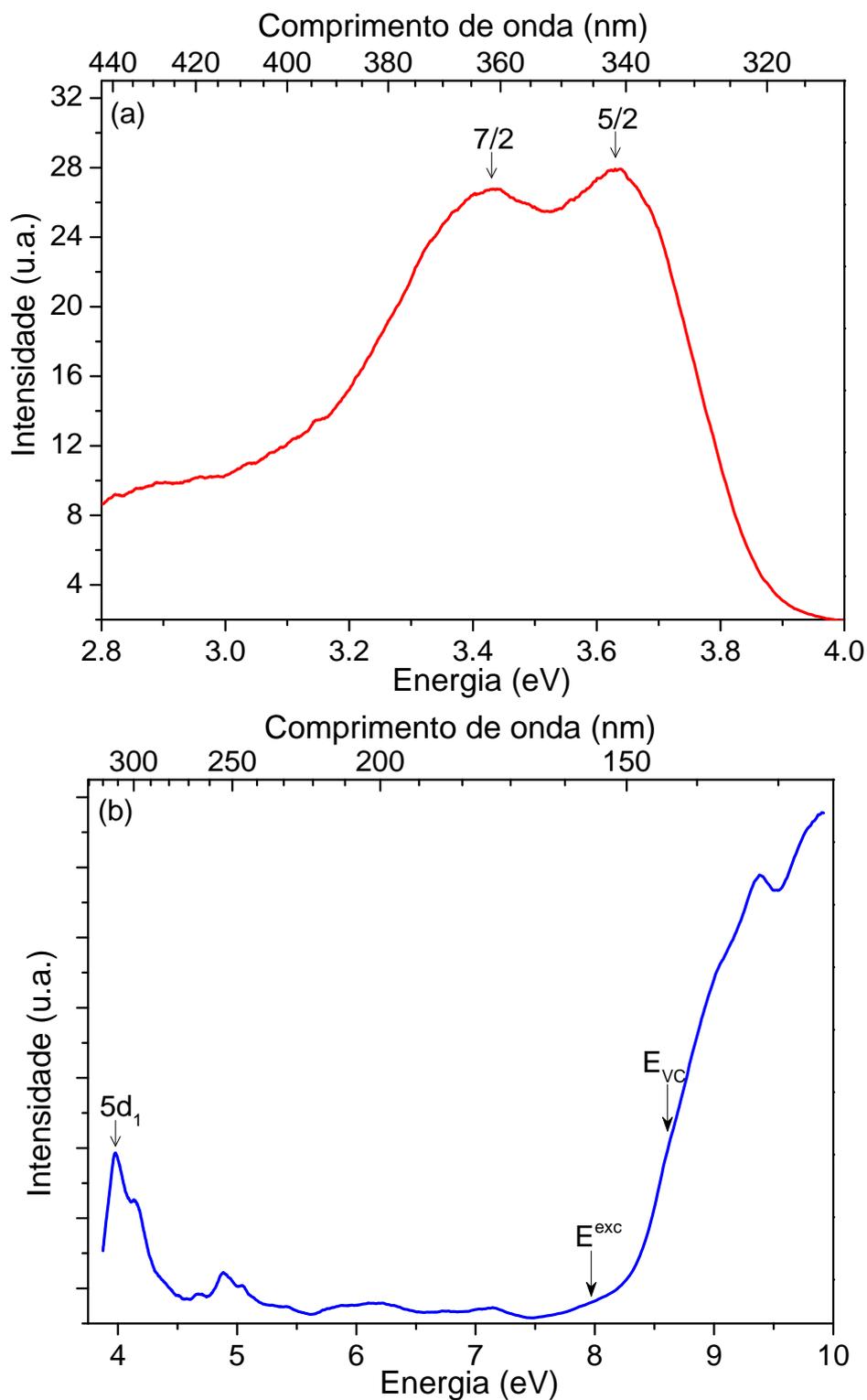
A Figura 4.18a apresenta o espectro de emissão do NaYP₂O₇:Ce³⁺. Pode-se observar que sob excitação de 9.54 eV, um valor acima da energia de *bandgap*, o espectro de emissão é composto por duas bandas com picos em 3.43 e 3.63 eV. A diferença em energia entre essas bandas (0.2 eV) corresponde

à distância de separação entre os estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ do Ce^{3+} e está de acordo com os valores relatados para outros difosfatos contendo cério (Zhu, 2008; Yuan, 2007b). Portanto os picos de emissão podem ser atribuídos às transições $5d \ ^2F_{7/2}$ e $5d \ ^2F_{5/2}$ do dopante. O espectro de excitação do $NaYF_2:Ce^{3+}$ (Figura 4.18b) apresenta uma série de bandas estreitas, atribuídas a transições $4f-5d$ do Ce^{3+} (Nakazawa, 2002). Esse íon é particularmente interessante pois possui apenas um elétron na camada $4f$, fornecendo o espectro de excitação $4f-5d$ mais simples. A interação entre o elétron na camada $5d$ com o ambiente químico influencia as energias desse nível como ilustrado na Figura 4.18c. Dependendo da simetria ocupada, os termos do desdobramento spin-órbita ($^5D_{5/2,3/2}$) são ainda mais desdobrados, formando até 5 níveis diferentes. No caso do $NaYF_2:Ce^{3+}$, o arranjo de coordenação em torno do Ce^{3+} deve ser octaédrico, ocupando por substituição o sítio do Y^{3+} , como discutido nos resultados de refinamento Rietveld e EXAFS (ver seção 4.2.1). Nesse caso, o arranjo dos 5 níveis da camada $5d$ é descrito por um estado dubleto e um tripleto, sendo este último o de menor energia. Em outras coordenações, a ordem desses estados pode ser invertida. A diferença em energia entre o nível mais baixo $5d_1$ e o mais alto $5d_5$ define o desdobramento de campo cristalino total ϵ_{cfs} , e a energia média dos cinco níveis é a energia de centroide ϵ_c . A combinação dos desdobramentos spin-órbita e de campo cristalino com o deslocamento do centroide leva a uma redução do nível $5d_1$ do Ce^{3+} quando ele se encontra num certo composto A . Essa quantidade é chamada *redshift* ou depressão, $D(1,3+,A)$, definida por (Dorenbos, 2013):

$$D(1,3+, A) \equiv 6.12 - E_{fd_1}(1,3+, A) \quad (4.3)$$

onde 6.12 eV é a energia da primeira transição $4f-5d$ no caso do Ce^{3+} gasoso. $E_{fd_1}(1,3+,A)$ denota a diferença em energia entre o estado fundamental $4f$ e o primeiro estado excitado $5d$ do Ce^{3+} (caracterizado por 1 elétron na camada $4f$, antes da transição, e carga $3+$). Na Figura 4.18b, apenas as bandas do estado tripleto podem ser observadas com credibilidade. O estado dubleto não é observado, possivelmente por ser pouco intenso. A origem das bandas entre 4.5 e 7.5 eV não ficou clara, sendo possivelmente relacionada a impurezas. Consequentemente, apenas a posição da primeira transição $4f-5d_1$ foi determinada, em 3.98 eV. Ainda na Figura 4.18b, pode-se notar um aumento de

intensidade para energias maiores do que $E^{\text{ex}} = 7.97$ eV, onde os grupos fosfatos são excitados. Por isso a emissão de luz é maior para excitações acima das transições inter-bandas. Esse resultado demonstra uma eficiente absorção da matriz seguida por transferência de energia para os íons de Ce^{3+} .



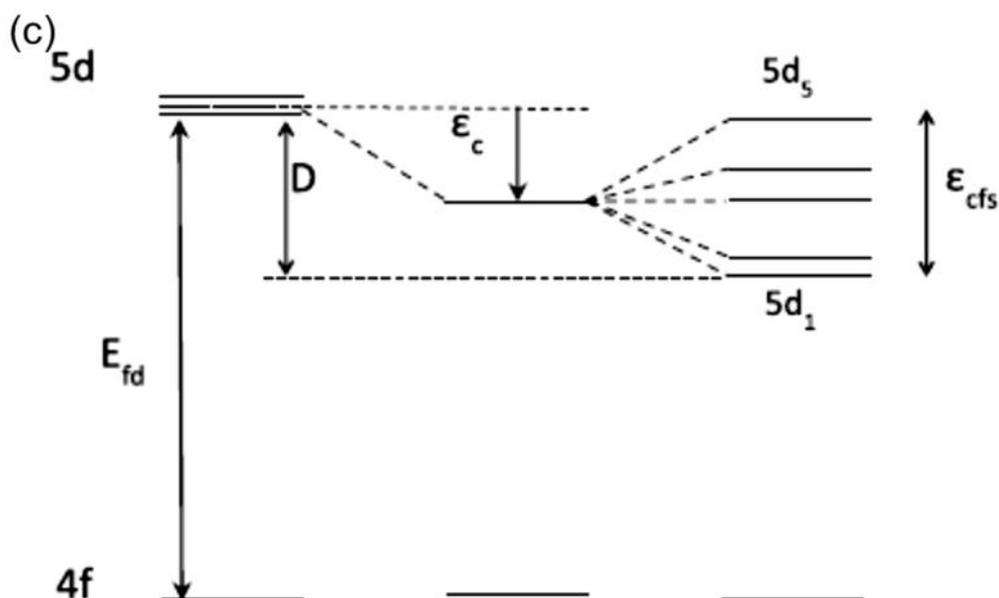


Figura 4.18 – (a) Espectro de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, medido sob excitação de 9.54 eV. As setas indicam as transições $5d \rightarrow {}^2F_J$ ($J = 7/2, 5/2$). (b) Espectro de excitação da emissão em 3.65 eV. $5d_1$ indica a posição em energia da primeira transição 4f-5d. As posições de E^{ex} e E^{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K. (c) O efeito do desdobramento do campo cristalino e do deslocamento do centroide nos níveis de energia 5d do Ce^{3+} (Dorenbos, 2013).

O conhecimento da energia de transição 4f-5d₁ para o Ce^{3+} (3.98 eV, ver Figura 4.18b) permite a previsão das energias de transição 4f-5d₁ para todos os outros lantanídeos no NaYP_2O_7 usando a Eq. (4.4) (Dorenbos, 2000; Dorenbos, 2013):

$$E_{fd_1}^{s.a.}(n, 3+, A) = E_{fd_1}(n, 3+, \text{livre}) - D(3+, A) \quad (4.4)$$

onde $E_{fd_1}(n, 3+, A)$ representa a diferença em energia entre o estado fundamental 4f e o primeiro estado excitado 5d do íon lantanídeo com n elétrons na camada 4f (antes da transição) e carga 3+, quando ele se encontra no composto A . O sobrescrito s.a. especifica a expressão (4.4) para transições permitidas por spin (“spin allowed”). $E_{fd_1}(n, 3+, \text{livre})$ é a energia da transição 4f-5d₁ nos íons Ln^{3+} (quase)-livres, relatada por Dorenbos (2013). $D(3+, A)$ foi definido pela Eq. (4.3), sendo igual a 2.14 eV para o NaYP_2O_7 .

A Figura 4.19 apresenta os espectros de emissão e excitação do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$. A emissão consiste em quatro picos principais em 1.74, 1.90, 2.06 e 2.19 eV (ver Figura 4.19a). Essas posições em energia são identificadas como transições $4f^5 \rightarrow 4f^5$ do Sm^{3+} , designadas por ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$). As interações com o campo cristalino são responsáveis pelo desdobramento das linhas. O espectro de excitação (Figura 4.19b) é composto

por uma banda larga com máximo em 7.15 eV sobreposta a uma banda estreita em 7.13 eV (ver detalhe da Figura 4.19b).

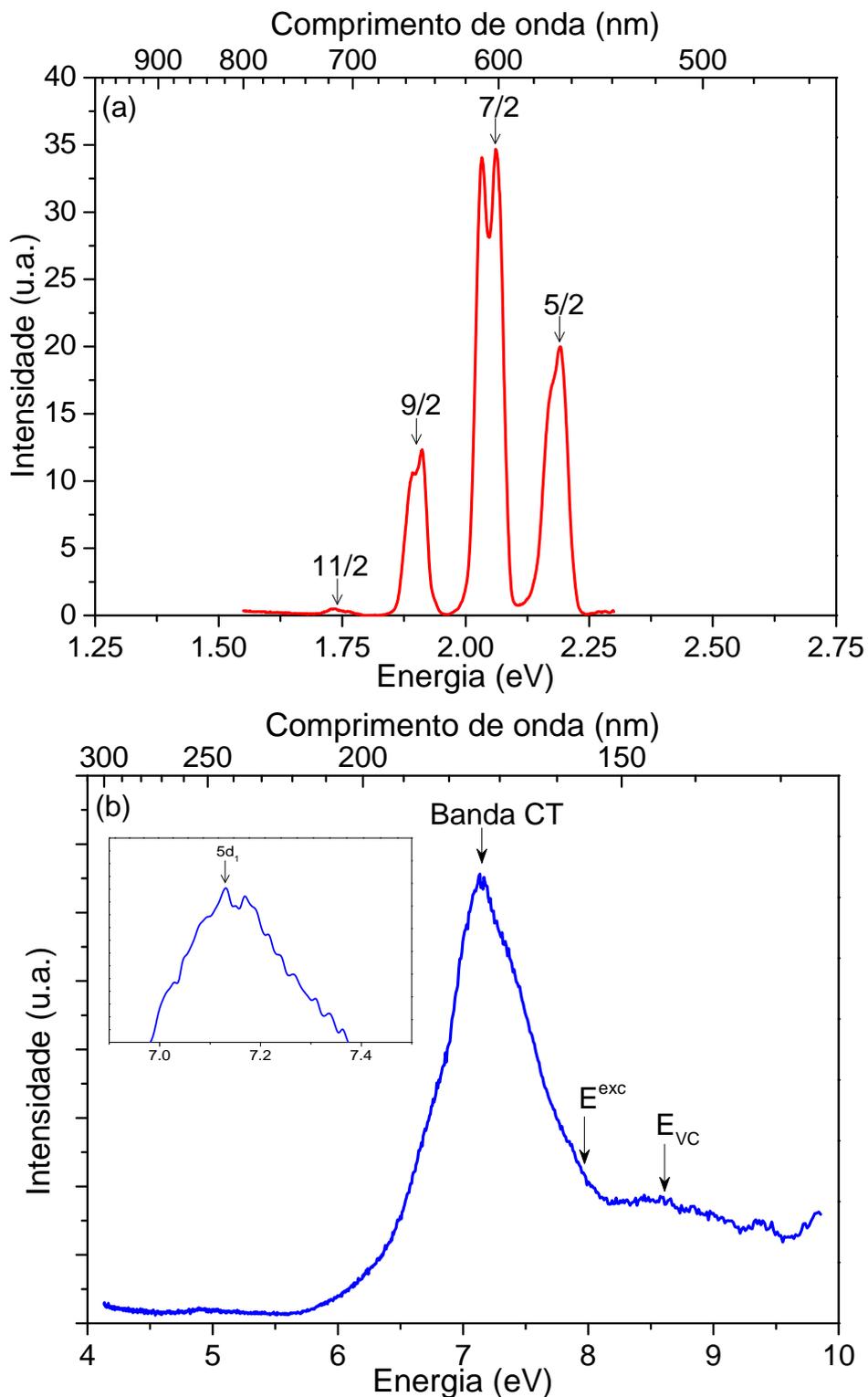


Figura 4.19 – (a) Espectro de emissão do NaYP₂O₇:Sm³⁺, medido sob excitação de 7.17 eV. As setas indicam as transições $^6G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$). (b) Espectro de excitação da emissão em 2.05 eV. 5d₁ (no detalhe), e Banda CT indicam a posição em energia da primeira transição 4f-5d e da banda de transferência de carga, respectivamente. As posições de E^{exc} e E_{VC} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K.

Bandas de excitação largas são usualmente atribuídas a um processo de transferência de carga (CT), no qual um elétron é transferido do topo da banda de valência para o íon Ln^{3+} (Dorenbos, 2003b). Bandas estreitas são atribuídas a transições 4f-5d. As transições 4f-5d são muito mais fracas do que a transição de CT, e a superposição delas também foi notada nos espectros de excitação do Sm^{3+} no YPO_4 e $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}$ (Nakazawa 2002; van Pieterse, 2002; Dorenbos, 2011). No caso do Sm^{3+} , a energia da primeira transição 4f⁵-4f⁴5d é estimada pela Eq. (4.4) em 7.20 eV, o que está de acordo com a posição de máximo da banda estreita observada em 7.17 eV. Pela Figura 4.19b, pode-se perceber que a excitação direta dos íons Sm^{3+} promove maiores intensidades de emissão do que o observado para E^{ex} e E_{vc} . Isso significa que, nesse caso, a excitação do dopante é mais eficiente do que através de processos de transferências da matriz cristalina.

A Figura 4.20a apresenta o espectro de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, no qual são observadas linhas estreitas em 1.77, 1.91, 2.02 e 2.10 eV. Tais posições de picos correspondem às linhas de emissão 4f⁶-4f⁶ do Eu^{3+} , designadas por $^5\text{D}_0$ $^7\text{F}_J$ ($J = 4, 3, 2, 1$). A linha $^5\text{D}_0$ $^7\text{F}_0$ não foi observada. A ausência dessa linha também foi percebida nos espectros de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ sob excitação UV a temperatura ambiente (ver Figura 4.5). De fato, essa transição é permitida apenas nos casos em que os íons Eu^{3+} encontram-se em sítios de simetrias especiais (Reisfeld, 1971). Yuan et al. (2007b) relatou que nos difosfatos de estrutura monoclinica como o NaYP_2O_7 há apenas um sítio cristalográfico disponível para os íons Y^{3+} , de simetria C_1 . Como os íons Eu^{3+} são incorporados na matriz em substituição ao Y^{3+} , eles devem assumir a mesma simetria C_1 , para a qual a transição $^5\text{D}_0$ $^7\text{F}_0$ não é observada (Khlissa, 2009). O resultado Figura 4.20a está, portanto, em concordância o tipo de sítio atribuído ao Eu^{3+} na matriz de NaYP_2O_7 . O espectro de excitação do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 4.20b) apresenta uma banda larga com máximo em 5.68 eV. Como discutido na seção 4.1.2, essa banda é atribuída à transferência de carga (CT) do topo da banda de valência para o Eu^{3+} .

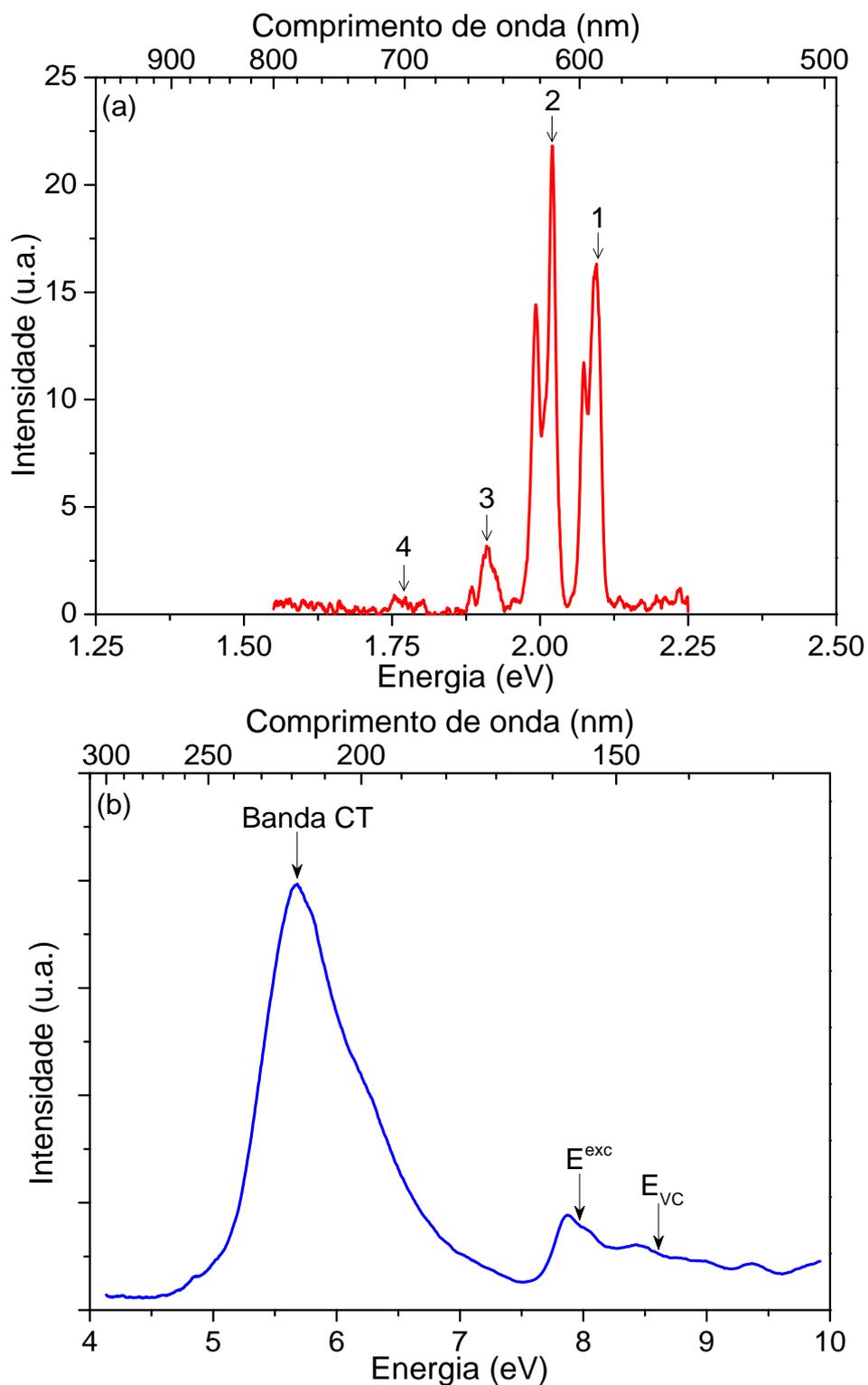


Figura 4.20 – (a) Espectro de emissão do NaYP₂O₇:Eu³⁺, medido sob excitação de 5.69 eV. As setas indicam as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 4, 3, 2, 1$). (b) Espectro de excitação da emissão em 2.02 eV. Banda CT indica a posição em energia da banda de transferência de carga. As posições de E^{exc} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K.

Dorenbos (2013) mostrou que a posição em energia dessa banda apresenta uma variação característica e sistemática com o número de elétrons na camada 4f. Uma vez determinada para o Eu³⁺, é possível prever a posição da

banda CT de outros lantanídeos na matriz de NaYP₂O₇ usando a Eq. (4.5) (Dorenbos, 2003b; Dorenbos, 2013):

$$E^{CT}(n,3+,A) = E^{CT}(6,3+,A) + \Delta E^{CT}(Ln, Eu) \quad (4.5)$$

onde $E^{CT}(n,3+,A)$ denota a diferença em energia entre o topo da banda de valência e o estado 4f fundamental do íon lantanídeo trivalente com n elétrons na camada 4f (antes da transição), quando ele se encontra no composto A . $E^{CT}(6,3+,A)$ é o máximo da banda CT observada experimentalmente para o Eu³⁺ ($n = 6$). A diferença $\Delta E^{CT}(Ln, Eu)$ entre a energia da banda CT do Ln³⁺ e a do Eu³⁺ foi investigada por Dorenbos (2013). Por exemplo, a posição da banda CT do Sm³⁺ é prevista em 6.93 eV. Esse valor está de acordo com o que foi determinado experimentalmente na Figura 4.19b, 7.15 eV.

Para o NaYP₂O₇:Tb³⁺, os espectros de emissão e excitação são apresentados na Figura 4.21. Linhas de emissão são observadas com máximos em 1.98, 2.12, 2.28, 2.54, 2.60, 2.69, 2.83, 2.96 e 3.25 eV (ver Figura 4.21a). Elas correspondem às características transições ⁵D_{4,3} → ⁷F_J ($J = 2, 3, 4, 5, 6$) do Tb³⁺. Para analisar o espectro de excitação desse dopante, deve-se recordar que quando um de seus 8 elétrons da camada 4f é promovido para a camada 5d, dois estados de spins diferentes podem ser obtidos. Isto é, um estado de menor energia com alto estado de spin (HS: ⁹D_J) ou um estado de maior energia com baixo estado de spin (LS: ⁷D_J), os quais são separados pela energia de troca, E^{troca} (Dorenbos, 2013; Liang, 2004). Por sua vez, o estado fundamental (⁷F₆) tem baixo estado de spin e portanto a transição para o estado HS é proibida enquanto que a transição para o estado LS é permitida. De acordo com a Eq. (4.4), a primeira transição permitida por spin para o estado [LS]5d₁ do Tb³⁺ é prevista em 5.64 eV. Esse valor está de acordo com a posição da intensa banda de excitação observada em 5.54 eV na Figura 4.21b. A banda de menor intensidade observada em 4.60 eV (ver Figura 4.21b) deve estar associada à primeira transição proibida por spin para o estado [HS]5d₁ do Tb³⁺. O valor de E^{troca} é, portanto, 0.94 eV e está em perfeita concordância com a literatura relatada para outros materiais fosfatos (Yuan, 2007a; Dorenbos, 2001).

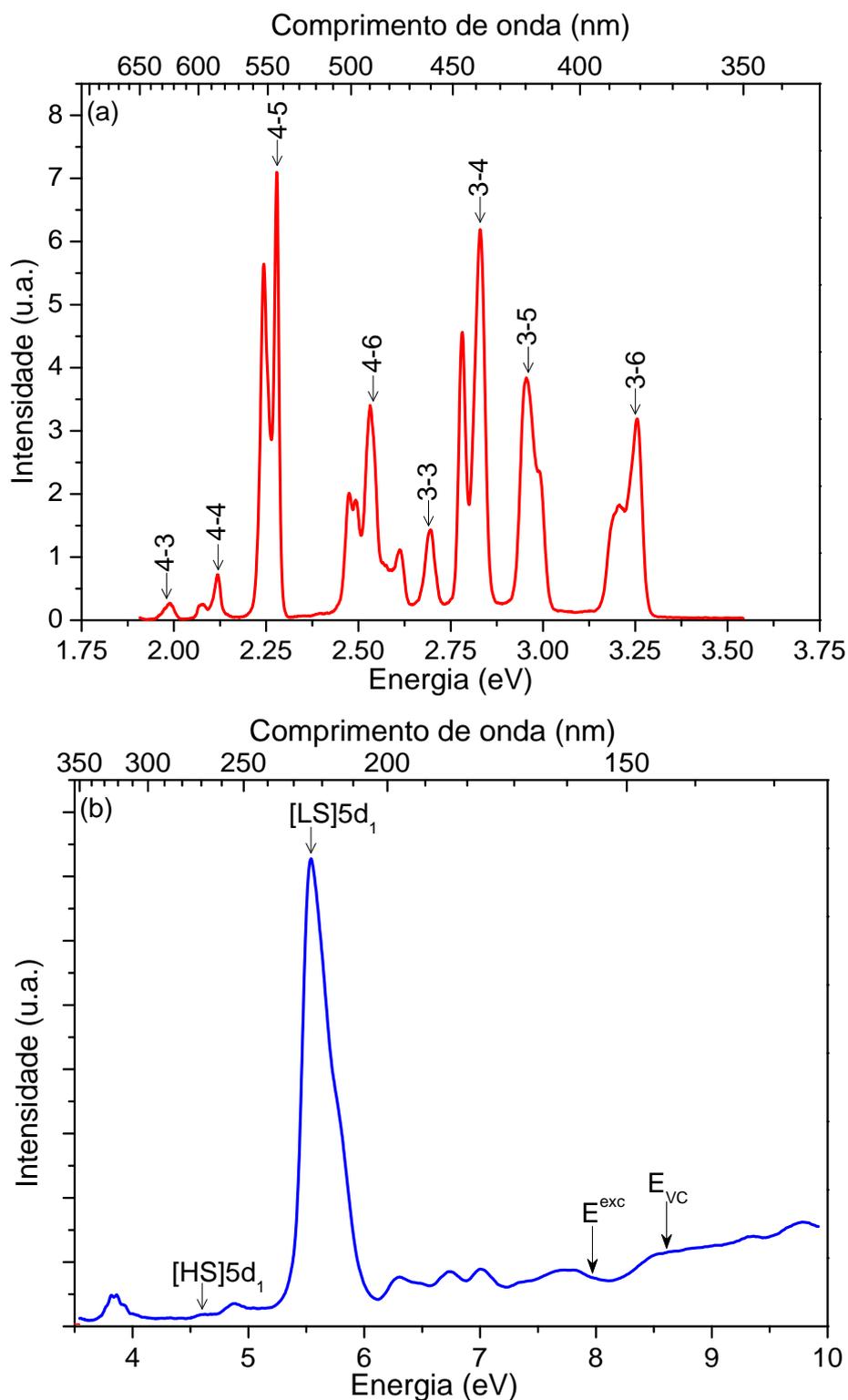
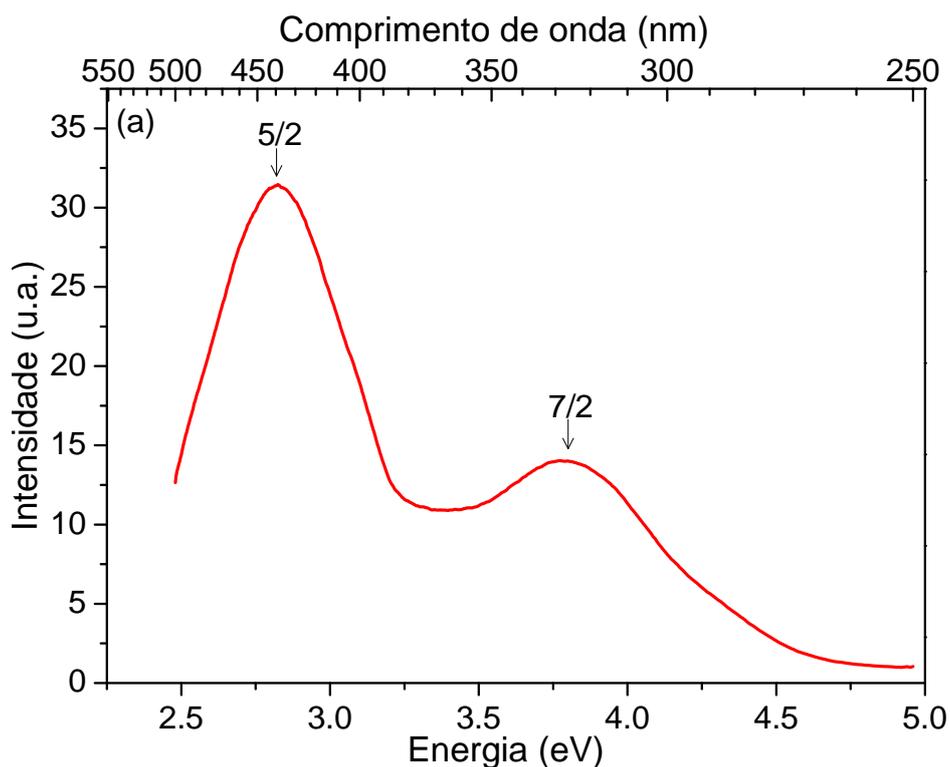


Figura 4.21 – (a) Espectro de emissão do NaYP₂O₇:Tb³⁺, medido sob excitação de 5.54 eV. As setas indicam as transições ⁵D_{3,4} → ⁷F_J (J = 3, 4, 5, 6). (b) Espectro de excitação da emissão em 2.28 eV. [HS]5d₁ e [LS] indicam as posições em energia da primeira transição 4f-5d proibida por spin e permitida por spin, respectivamente. As posições de E^{exc} e E^{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K.

Os espectros de emissão e excitação do $\text{NaYb}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ estão apresentados na Figura 4.22. O espectro de emissão apresenta duas bandas largas com máximos em 2.82 e 3.79 eV (Figura 4.22a). A diferença em energia entre essas bandas é aproximadamente 7800 cm^{-1} , o que está um pouco abaixo do valor esperado de 10000 cm^{-1} para distância entre os estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} (Nakazawa, 1978; van Pieterse, 2000). Essas bandas largas são características da luminescência CT, o processo inverso à absorção CT. Nessa transição, um elétron é transferido da camada 4f do Yb^{2+} em direção ao buraco deixado nos ligantes durante a excitação. Por isso, o conjunto das bandas de emissão é atribuído às transições CT em que os estados finais são os estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} . No espectro de excitação, (Figura 4.22b) uma proeminente banda larga é observada em 6.08 eV. A banda CT do Yb^{3+} é prevista pela Eq. (4.5) em 6.11 eV, de modo que o resultado observado experimentalmente está em perfeita concordância.



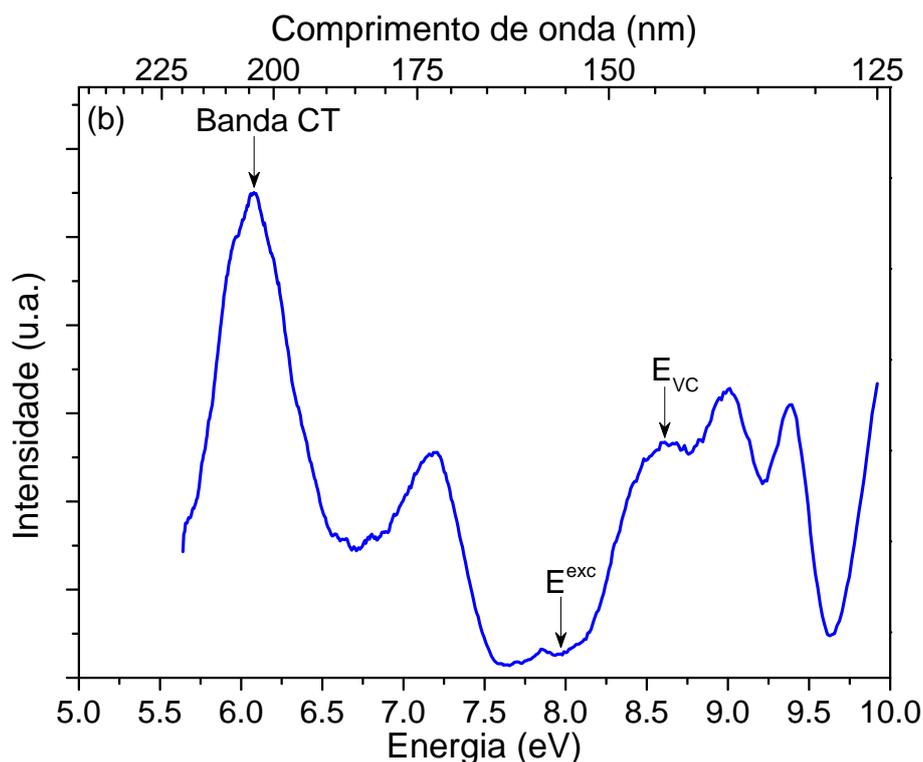


Figura 4.22 – (a) Espectro de emissão do NaYP₂O₇:Yb³⁺, medido sob excitação de 6.08 eV. As setas indicam as transições CT 2F_J ($J = 5/2, 7/2$). (b) Espectro de excitação da emissão em 3.76 eV. Banda CT indica a posição em energia da banda de transferência de carga. As posições de E^{ex} e E_{vc} são indicadas para comparação. As medidas foram realizadas a 10 K.

4.2.3.2. Esquema de níveis de energia

A Tabela 4.V apresenta todos os valores observados e/ou previstos para as energias de excitação referentes à transição 4f-5d e banda CT de todos os lantanídeos no NaYP₂O₇. Baseado nesses valores, é possível construir um esquema dos níveis de energia e mostrar onde os estados dos lantanídeos estão situados em relação ao topo da banda de valência do NaYP₂O₇. Esse diagrama é chamado *Host Referred Binding Energy* (HRBE) e o método de construção foi desenvolvido por Dorenbos (2003b; 2011). Um parâmetro importante que foi usado para montar esse diagrama é a energia de correlação de Coulomb, $U(6,A)$, expressa pela Eq. (4.6),

$$U(6, A) = E_{4f}(7, 2+, A) - E_{4f}(6, 3+, A) \quad (4.6)$$

Ela define a diferença em energia entre os estados fundamentais do Eu²⁺ e do Eu³⁺ (Dorenbos, 2013). O valor de $U(6,A)$ depende de quão forte os ligantes estão ligados na matriz cristalina, e foi determinado igual a 7.09 eV para o YPO₄ e 7.26 eV para o LiYP₄O₁₂ (Dorenbos, 2011). Neste trabalho, nós assumimos

$U(6, NaYP_2O_7)$ como a média entre esses dois valores, já que a energia de ligação dos elétrons no oxigênio dos grupos P_2O_7 deve ser intermediária entre os valores para um grupo monofosfato (PO_4) e aquele de maior estado de condensação (P_4O_{12}).

O esquema com as posições dos níveis de energia dos lantanídeos na matriz de $NaYP_2O_7$ é apresentada na Figura 4.23. A linha tracejada em $E^{ex} = 7.97$ eV representa a excitação dos grupos fosfatos. A curva 4f(3+) conecta o estado fundamental dos lantanídeos trivalentes e a curva 4f(2+) conecta a dos lantanídeos bivalentes. A partir do valor de *redshift* encontrado para o Ce^{3+} usando a Eq. (4.4), o qual é válido para todos os Ln^{3+} no $NaYP_2O_7$, pode-se estimar $D(2+, NaYP_2O_7)$ para os Ln^{2+} usando a Eq. (4.7) (Dorenbos, 2003b):

$$D(2+, A) = 0.64D(3+, A) - 0.233 \quad (4.7)$$

Esses valores são importantes para posicionar os primeiros níveis 5d, como representados na Figura 4.23 pelas curvas 5d(3+) e 5d(2+).

Tabela 4.V – Posições em energias 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 de $NaYP_2O_7$. Valores em eV.

Ln^{3+}	n	$E_{fd}(obs)$	$E_{fd}(prev)$	$E^{CT}(obs)$	$E^{CT}(prev)$
La	0	-	-		11.29
Ce	1	3.98	3.98		9.81
Pr	2		5.49		8.55
Nd	3		6.78		8.11
Pm	4		7.1		8.02
Sm	5	7.17	7.2	7.14	6.93
Eu	6		8.36	5.68	5.68
Gd	7		9.66		10.24
Tb	8	5.54	5.64		8.89
Dy	9		7.11		7.95
Ho	10		7.96		8.08
Er	11		7.72		8.26

Tm	12	7.61	7.4
Yb	13	8.75	6.08

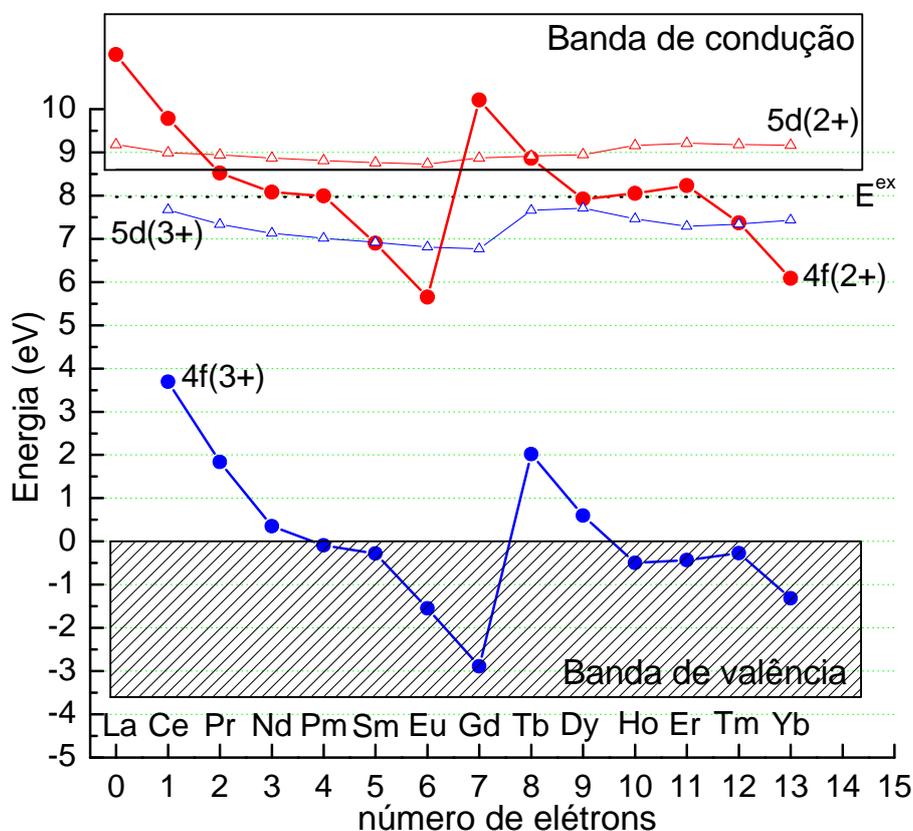


Figura 4.23 – Esquema de níveis de energia do NaYP₂O₇.

A Tabela 4.VI mostra uma comparação entre os resultados para o NaYP₂O₇ obtido neste trabalho e os relatados para o YPO₄ e o LiYP₄O₁₂ (Dorenbos, 2011; Shalapska, 2010). Eles demonstram que apesar de esses três materiais apresentarem bandas CT praticamente iguais, o fato de que *bandgap* do NaYP₂O₇ ser menor do que o do YPO₄ e do LiYP₄O₁₂ leva as energias dos estados fundamentais dos Ln²⁺ para mais perto da borda de mobilidade na estrutura do difosfato. Bos et al. (2008) demonstraram que existe uma correlação entre a posição desses níveis e a profundidade de armadilhas derivadas de medidas de termoluminescência. Com os resultados deste trabalho, pode-se estimar que os lantanídeos trivalentes incorporados na matriz de NaYP₂O₇ promovem armadilhas mais rasas do que nos casos do YPO₄ e LiYP₄O₁₂. Mecanismos de armadilhamento de carga foram investigados e serão discutidos na seção 4.2.4.

Tabela 4.VI – Parâmetros encontrados a partir do esquema de níveis de energia de diferentes fosfatos. Energia de excitação dos grupos fosfatos E^{ex} , borda de mobilidade E_{vc} , banda CT do Eu^{3+} E^{CT} , valor do *redshift* para os lantanídeos trivalentes D , energia de correlação de Coulomb U , energia de troca E^{troca} e diferença em energia entre o nível $5d_1$ do Ce^{3+} e o fundo da banda de condução E_{dc} . Valores em eV. As medidas foram realizadas a 10 K.

A	E^{ex}	E_{vc}	E^{CT}	$D(3+,A)$	$U(6,A)$	E^{troca}	E_{dc}
YPO ₄	8.55	9.2	5.65	2.22	7.09	0.90	1.53
NaYP ₂ O ₇	7.97	8.6	5.69	2.14	7.2	0.94	0.94
LiYP ₄ O ₁₂	8.63	9.3	6.15	1.86	7.26	1.02	0.94

4.2.3.3. XEOL

Propriedades ópticas também foram investigadas através de medidas de XEOL, em que as amostras foram excitadas por raios X a temperatura ambiente. A Figura 4.24 apresenta os espectros de emissão XEOL de diferentes amostras dopadas, NaYP₂O₇:Ln³⁺ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb). Tais amostras apresentaram emissão na região do visível ou, no caso do NaYP₂O₇:Ce³⁺, do ultravioleta (ver detalhe na Figura 4.24). Os espectros são característicos das emissões dos dopantes, como discutido através dos espectros de emissão PL (ver Figuras 4.18-4.21). A Figura 4.24 também apresenta o espectro coletado para a amostra não-dopada de NaYP₂O₇ em comparação à medida de “fundo”, em que o porta-amostra estava vazio. Nenhuma diferença significativa entre esses dois espectros foi notada, de modo que pode-se supor que o NaYP₂O₇ não apresenta luminescência intrínseca sob irradiação X. Esse comportamento era esperado, já que o Y não apresenta atividade óptica (Sawin, 2009). Enquanto que o mecanismo atribuído à emissão observada sob excitação VUV foi recombinação de éxcitons (ver Figura 4.17), é possível que sob excitação de energia muito acima do *bandgap* formem-se elétrons e buracos livres, os quais não resultam em recombinação radiativa.

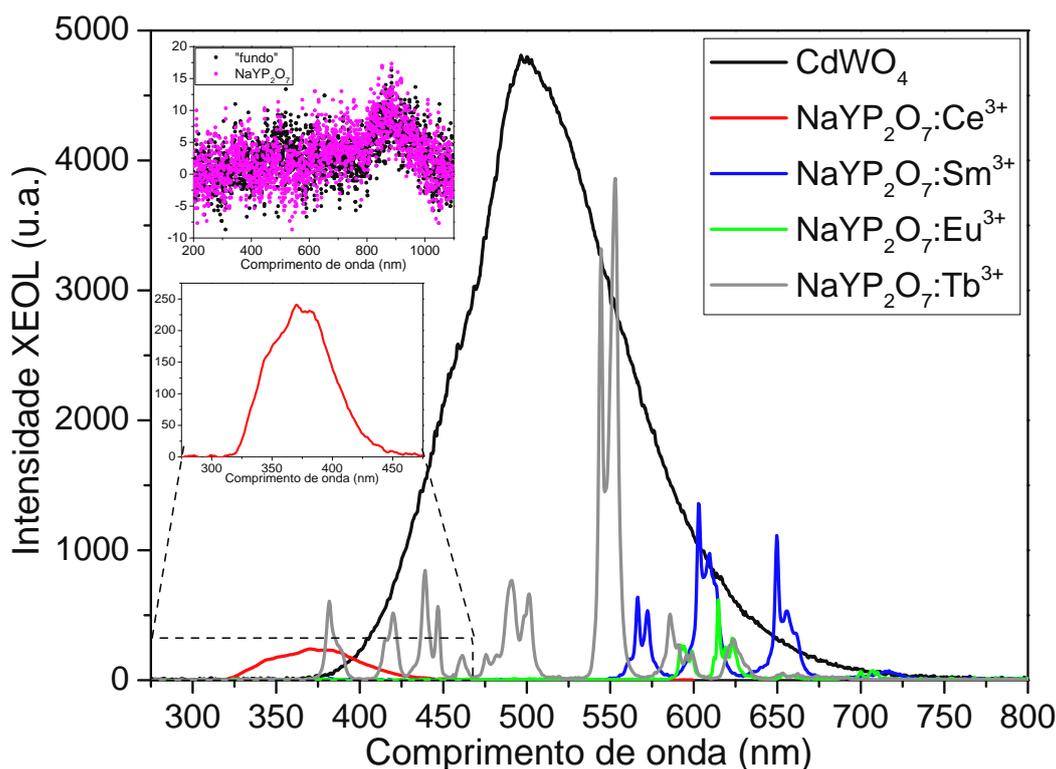


Figura 4.24 – Espectros de emissão do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$) medidos sob excitação de raios X a temperatura ambiente. O CdWO_4 é usado como cintilador de referência. No detalhe, espectro medido para o NaYP_2O_7 em comparação à emissão de fundo (porta-amostra vazio).

A cintilação do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$) foi comparada ao espectro XEOL do CdWO_4 , medido sob as mesmas condições experimentais (ver Figura 4.24). O CdWO_4 é um cintilador bastante conhecido, com luminescência intrínseca na região do azul e rendimento de aproximadamente $1,5 \cdot 10^4$ fótons/MeV (Weber, 2002). A eficiência de cada amostra foi estimada a partir da área sob as curvas mostradas na Figura 4.24 e os resultados são apresentados na Tabela 4.VII. A Figura 4.25 apresenta um diagrama de cromaticidade que demonstra a faixa de cores alcançada pelo uso dos diferentes lantanídeos ativadores. Apesar do relativamente baixo rendimento luminescente, a diversidade de cores de emissão obtidas pode ser conveniente para a aplicabilidade desses materiais. Devido à similaridade de propriedades química e física, em princípio eles podem ser combinados em proporções apropriadas resultando em emissões de luz sintonizáveis (Xu, 2013). A partir disso, dispositivos de iluminação e sinalização de segurança, por exemplo, podem ser desenvolvidos.

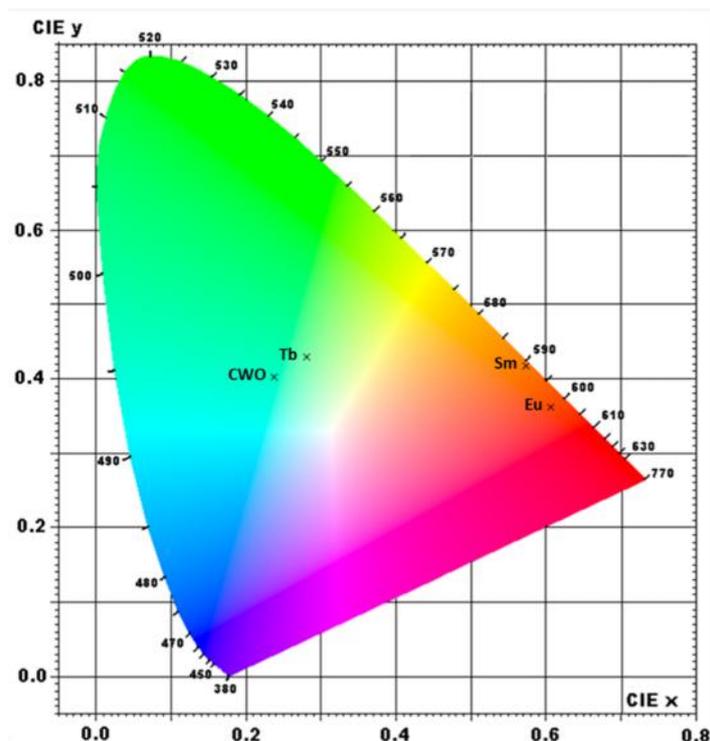


Figura 4.25 – Digrama de cromaticidade referente aos espectros de emissão XEOL do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$). O do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ não apresenta luminescência na região do visível. Para comparação, a posição do CdWO_4 (CWO) também é indicada.

Tabela 4.VII – Características extraídas a partir dos espectros de emissão XEOL.

	Emissão	Cromaticidade	Eficiência relativa
CdWO_4	360-750 nm	Azul	100%
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$	310-480 nm	Ultravioleta	3%
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$	545-740 nm	Amarelo	6%
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$	585-725 nm	Vermelho	2%
$\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$	370-675 nm	Verde	14%

4.2.3.4. Mecanismos de armadilhamento e desarmadilhamento de cargas

A luminescência termicamente estimulada é uma técnica conveniente para caracterizar os mecanismos armadilhamento e desarmadilhamento de cargas, os quais podem competir com a luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ ou contribuir com a chamada emissão pós-luminescente (*afterglow*) do material. A Figura 4.26 apresenta a comparação entre as curvas de TL a baixa temperatura

com as amostras de NaYP_2O_7 e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$. Antes das medidas, as amostras foram irradiadas com partículas β durante 300 s a 90 K.

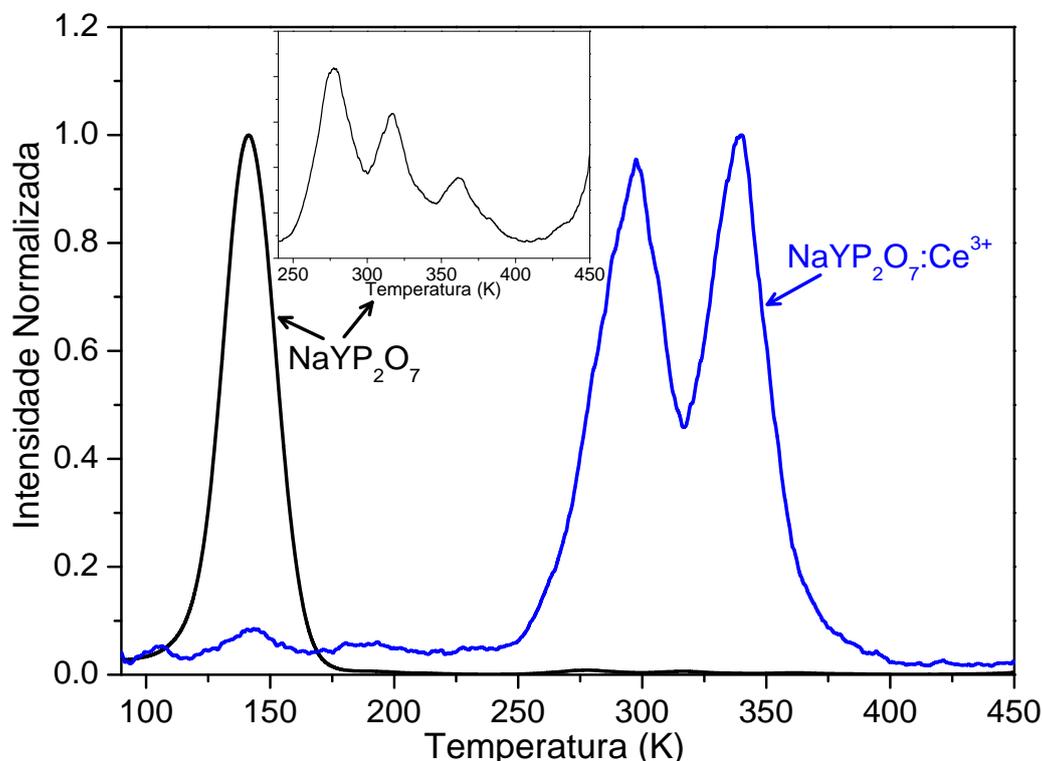


Figura 4.26 – Curvas de TL para NaYP_2O_7 e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com β durante 300 s.

Na curva da amostra não-dopada, pode-se observar um pico proeminente em 141 K e outros três picos com intensidade muito mais baixa, em 278, 317 e 362 K (ver detalhe na Figura 4.26). Esses picos, portanto, devem estar relacionados a defeitos intrínsecos da matriz de NaYP_2O_7 . Na curva da amostra dopada com Ce^{3+} , o pico em 141 K ainda pode ser notado, porém com baixa intensidade. De uma forma geral, os picos mais intensos nas curva do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ se encontram na região acima de 250 K e se superpõem aos picos relacionados à amostra não-dopada. Em particular, dois picos em 298 e 340 K dominam a curva, sendo é razoável supor que esses picos estão relacionados à incorporação de Ce^{3+} na matriz. Com os dados reunidos apenas neste trabalho ainda é difícil definir a natureza da armadilha decorrente da presença do Ce^{3+} , mas são plausíveis possibilidades tais como (i) um defeito extrínseco localizado na vizinhança do íon Ce^{3+} ; (ii) o próprio Ce^{3+} é um defeito que cria uma armadilha; (iii) formação de um agrupamento de íons (*cluster*) com um ou mais íons Ce^{3+} (Dorenbos, 1994). Para investigar essas hipóteses, seria

preciso verificar a influência das condições de preparação das amostras quanto à pureza dos reagentes e concentração da dopagem, por exemplo.

A fim de propor um modelo que correlacione a localização das armadilhas com o esquema de níveis de energia da Figura 4.23, investigações TL foram executadas com amostras co-dopadas tal que um dos dopantes deve atuar como armadilha de buraco e o outro como armadilha de elétron. A Figura 4.27 apresenta a curva TL medida para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ após irradiação com partículas β durante 300 s a 90 K. É possível comparar essa curva com a da amostra dopada apenas com Ce^{3+} (ver Figura 4.26) e perceber que, nesse caso, existe um pico adicional em 223 K. Tal pico específico para o caso da curva da amostra co-dopada, deve estar relacionado à presença do Dy^{3+} , como será investigado em seguida.

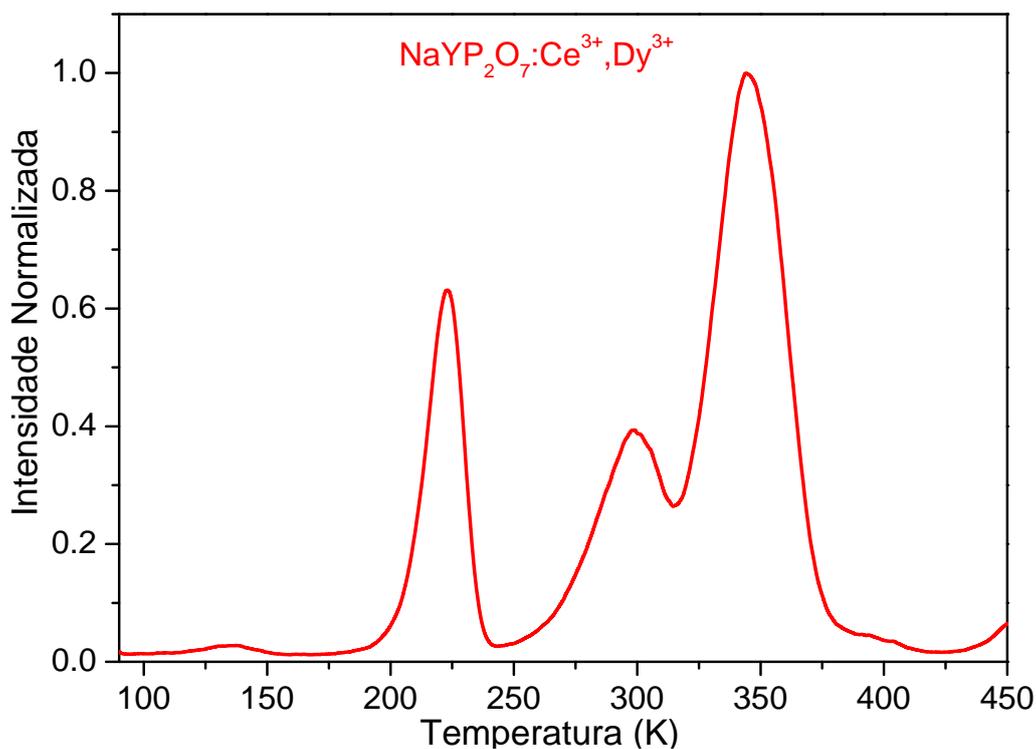


Figura 4.27 – Curva de TL para $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Dy}^{3+}$. A medida foi realizada com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com β durante 300 s.

Em uma análise preliminar dos pico em 223 K da curva de TL da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Dy}^{3+}$, foi aplicado um método baseado na forma do pico (McKeever, 1988):

$$E = 2.52(k_B T_m^2 / FWHM) - 2k_B T_m \quad (4.8a)$$

$$E = 3.54(k_B T_m^2 / FWHM) - 2k_B T_m \quad (4.8b)$$

onde E é a profundidade da armadilha em eV, k_B é a constante de Boltzmann (eV/K), T_m é a temperatura de máximo do pico (K) e FWHM é a largura à meia altura do pico. A escolha entre as Eqs. 4.8a ou 4.8b é determinada pela característica de cinética de primeira ou de segunda ordem, respectivamente, do pico. Um critério simples que pode ser usado para distinguir um pico de primeira de um pico de segunda ordem cinética é a sua simetria. Picos assimétricos caracterizam uma cinética de primeira ordem, em que a probabilidade de recombinação é dominante sobre a probabilidade de recaptura dos portadores de carga em armadilhas. Por sua vez, picos simétricos representam uma cinética de segunda ordem, quando a probabilidade de recaptura em armadilhas é dominante (McKeever, 1988). De acordo com essa descrição, o pico em 223 K foi assumido como sendo de primeira ordem e a Eq. (4.8a) foi usada para a estimar a profundidade de sua armadilha. Com isso, a energia de ativação (ou profundidade da armadilha) desse pico foi estimada como $E_{223K} = 0.55$ eV. Comparado ao esquema de níveis de energia apresentado na Figura 4.23, o valor da profundidade da armadilha encontrado para o pico em 223 K está em boa concordância com a posição do estado fundamental do Dy^{2+} introduzido no *bandgap* do $NaYP_2O_7$ (0.66 eV, ver Figura 4.23 e Tabela 4.V). Esse fato corrobora a ideia de que o pico em 223 K é peculiar à amostra co-dopada porque ele está estritamente relacionado à presença do Dy^{3+} como co-dopante. A partir daí, um mecanismo simples de captura e libertação de cargas em armadilhas pode ser suposto para uma amostra de $NaYP_2O_7$ co-dopada com Ce^{3+} e Dy^{3+} (Figura 4.28). O estado fundamental do Ce^{3+} está 3.69 eV acima do topo banda de valência (escolhido, arbitrariamente, como nível zero). Uma posição como essa significa que o Ce^{3+} é capaz de capturar um buraco da banda de valência, o qual permanecerá convenientemente preso por todo intervalo de temperatura empregado nas medidas de TL. Por outro lado, pela posição do estado fundamental do Dy^{2+} , abaixo da banda de condução, espera-se que o seu correspondente no estado trivalente (Dy^{3+}) atue como uma armadilha de elétrons. Sob o estímulo térmico, os elétrons são libertados de sua armadilhas e alcançam a banda de condução onde eles podem se movimentar atravessando a estrutura. A recombinação do elétron com um buraco preso num sítio de Ce^{3+}

resultará na característica emissão 5d-4f do Ce^{3+} . Para avaliar a validade desse modelo, os parâmetros cinéticos do pico em $T = 223 \text{ K}$ foram investigados por dois outros métodos.

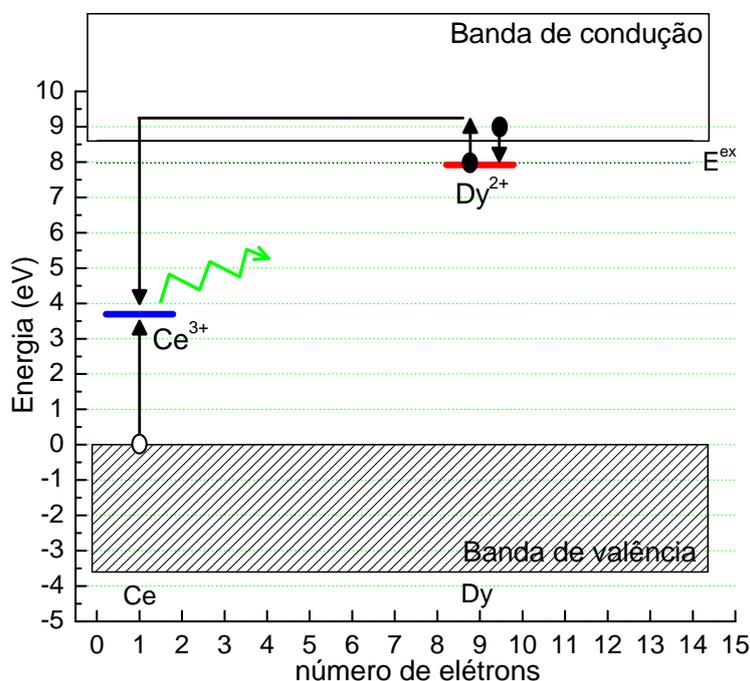


Figura 4.28 – Possível mecanismo de captura e liberação de portadores de carga na matriz de $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ sob estímulo térmico. Barras horizontais indicam as posições em energia dos estados fundamentais do Ce^{3+} e do Dy^{2+} . Círculo vazio () representa um buraco. Círculo cheio () representa um elétron.

O método conhecido como método da posição do pico (McKeever, 1988) consiste em avaliar a variação na posição de T_m em função da taxa de aquecimento, q . De acordo com Hoogenstraaten (1958),

$$qE/k_B T_m^2 = s \exp(-E/k_B T_m) \quad (4.9)$$

e, portanto, um gráfico de $\ln(T_m^2/q)$ versus $(1/T_m)$ resulta numa linha reta cujos coeficientes angular e linear fornecem E e $\ln(E/s.k_B)$, respectivamente. A Figura 4.29 apresenta curvas de TL medidas para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ sob diferentes taxas de aquecimento (de 0.05 a 0.67 K/s). O gráfico $\ln(T_m^2/q)$ versus $(1/T_m)$ resultante é mostrado na Figura 4.30. De acordo os parâmetros da reta ajustada, a profundidade da armadilha estimada por esse método foi $E = (0.76 \pm 0.01) \text{ eV}$, e o fator de frequência da ordem de 10^{16} s^{-1} .

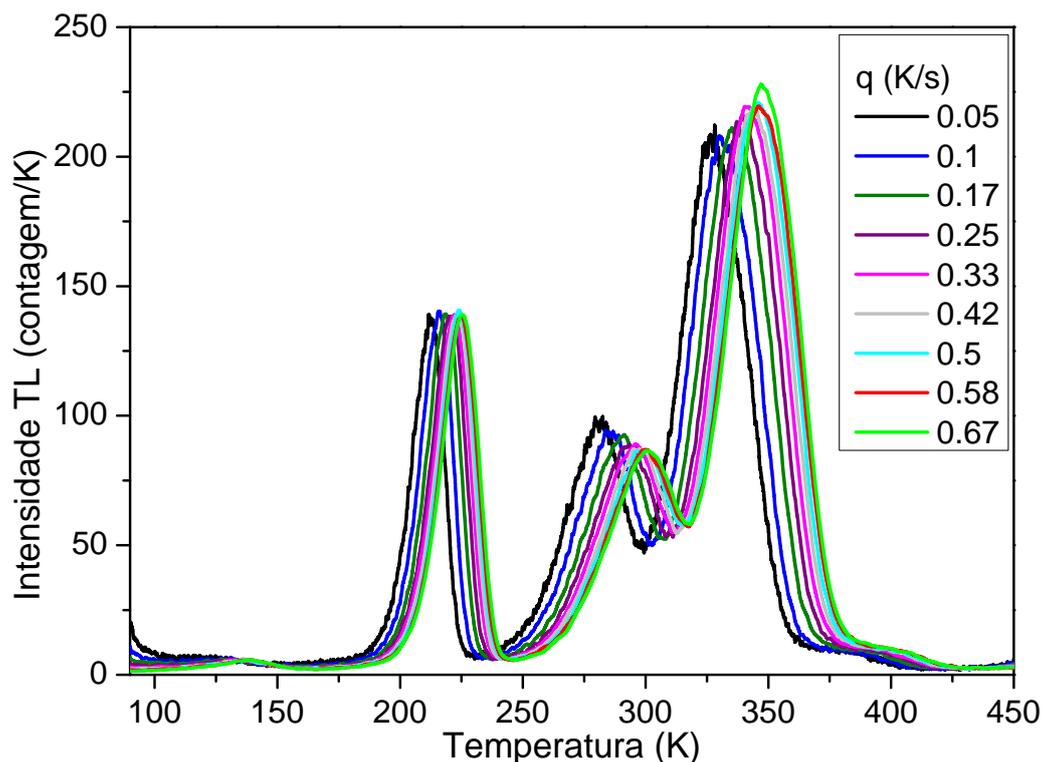


Figura 4.29 – Curvas de TL para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ medidas sob diferentes taxas de aquecimento (tempo de irradiação β igual a 500 s).

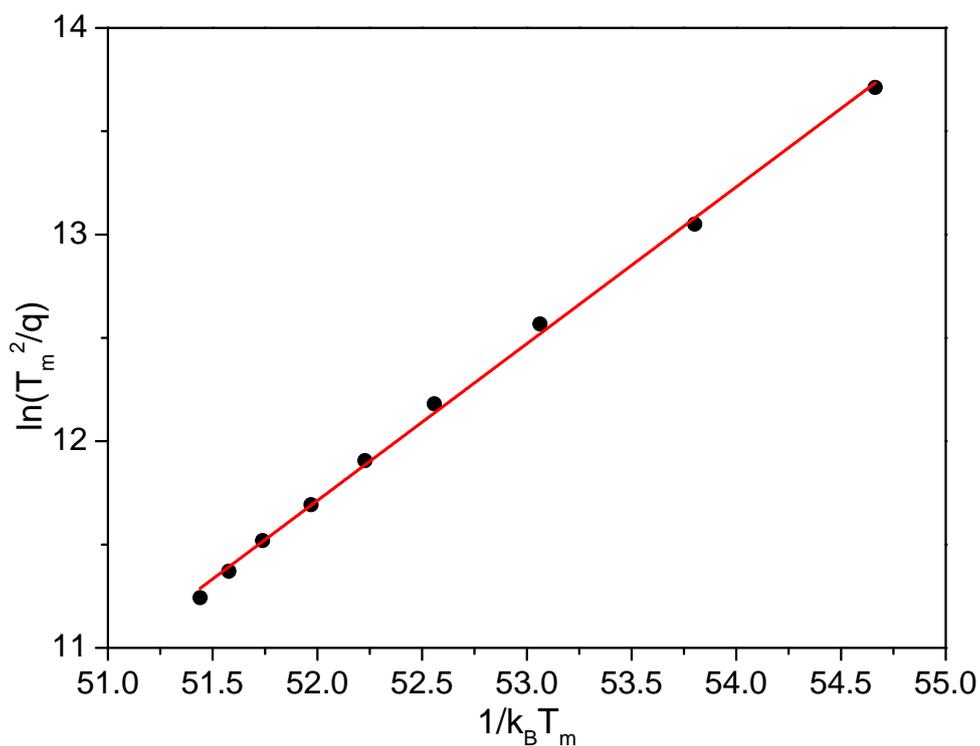


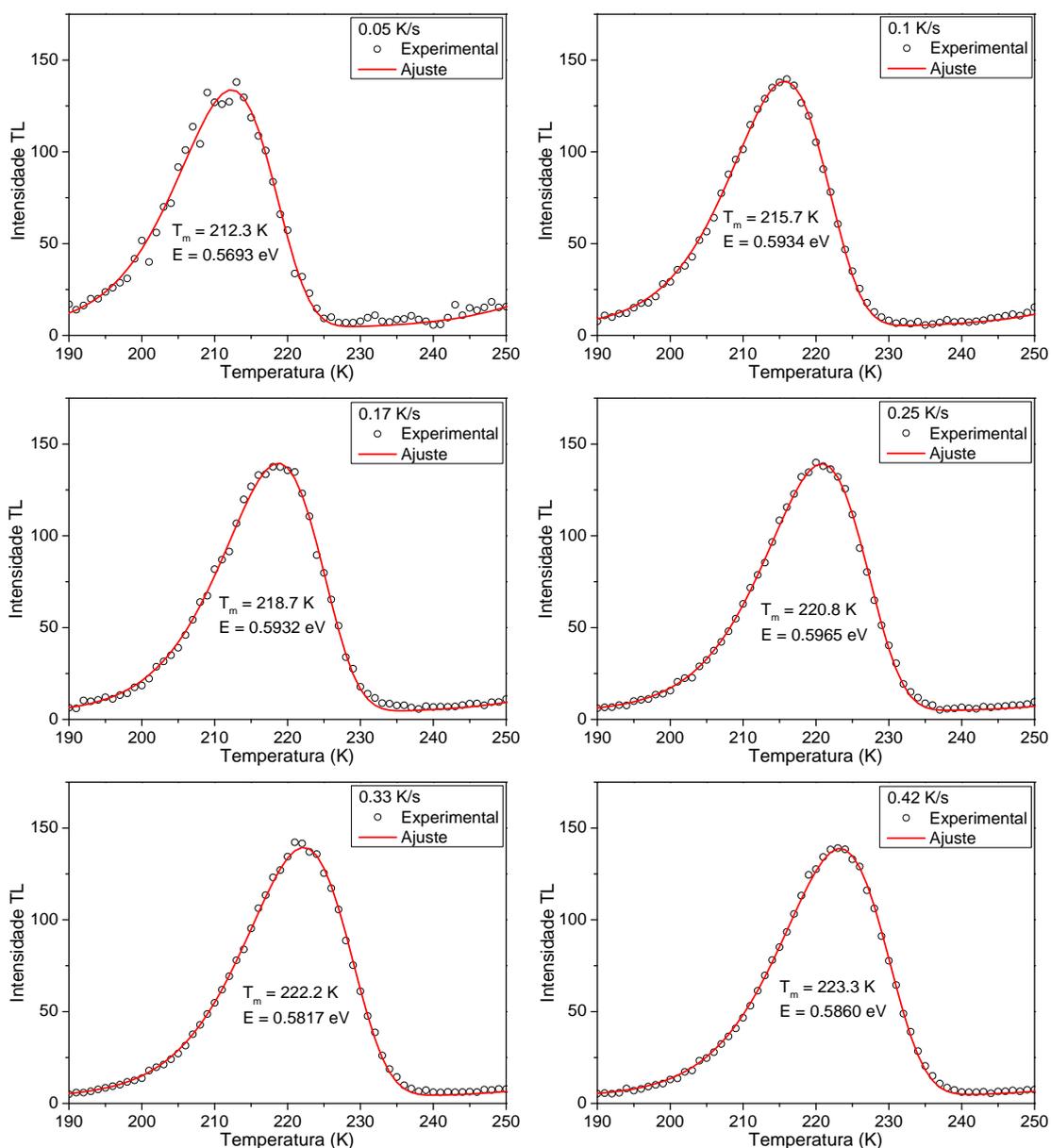
Figura 4.30 – Método da posição do pico para determinação de E e s referentes ao pico em 223 K (quando $q = 0.5$ K/s) na curva da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$.

Cada uma das curvas medidas sob diferentes taxas de aquecimento também foi usada para determinar E através do ajuste da curva a um modelo teórico usando o programa GlowFit (Puchalska and Bilski, 2006). Esse programa

é baseado no modelo de cinética de primeira ordem, em que a intensidade um pico TL é aproximada por uma função não-linear (Puchalska and Bilski, 2005),

$$I_{TL}(T) = I_m \exp\left(\frac{E}{k_B T_m} - \frac{E}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E}{k_B T_m} \left(r\left(\frac{E}{k_B T_m}\right) - \frac{T}{T_m} \exp\left(\frac{E}{k_B T_m} - \frac{E}{k_B T}\right) r\left(\frac{E}{k_B T}\right) \right)\right) \quad (4.10)$$

usando método de mínimos quadrados. Na Eq. (4.10), I_m é a intensidade do pico em $T = T_m$ e r é uma função polinomial de $E/k_B T$. O resultado do ajuste em cada curva é apresentado na Figura 4.31. O valor de energia extraído por esse método corresponde ao valor médio dos resultados dos ajustes, sendo $E = (0.59 \pm 0.01)$ eV.



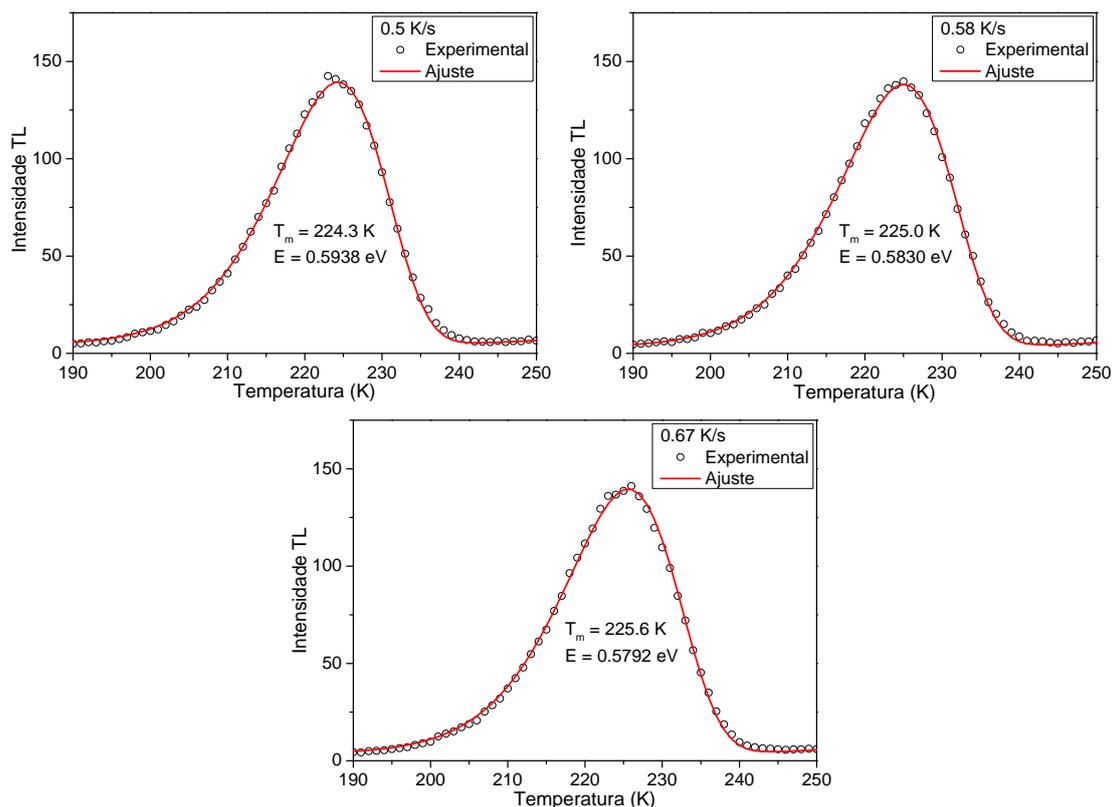


Figura 4.31 – Resultados dos ajustes das curvas de TL para o NaYP₂O₇:Ce³⁺, Dy³⁺ medidas sob diferentes taxas de aquecimento.

Os valores de profundidade da armadilha determinados pelos três métodos estão reunidos na Tabela 4.VIII, assim como o valor previsto pelo esquema de níveis de energia. O modelo de construção do esquema de níveis de energia baseado em bandas CT possui incertezas sistemáticas que podem induzir a erros de até 0.5 eV (Dorenbos, 2003b). No entanto, os valores extraídos pela análise cinética de TL forneceu resultados considerados de boa concordância com o previsto e demonstram que o pico observado em 223 K está relacionado a níveis de armadilhas criados pela presença do co-dopante Dy³⁺. Vale ressaltar que na simulação das 9 curvas independentes (correspondentes a 9 diferentes taxas de aquecimento), foi encontrado praticamente o mesmo valor de profundidade de armadilha. Seu resultado pode ser considerado, portanto, o valor mais convincente dentre os métodos utilizados, podendo ser usado para determinar o fator de frequência s . A saber, s representa a frequência de tentativas do portador de carga escapar da armadilha. Para a cinética de primeira ordem, podemos assumir (McKeever, 1988; Randall and Wilkins, 1945a; Randall and Wilkins, 1945b):

$$s = \frac{qE}{k_B T_m^2} \exp\left(\frac{E}{k_B T_m}\right) \quad (4.11)$$

Assim, foi encontrado que s é da ordem de 10^{12} s^{-1} (10^4 vezes menor do que o que foi encontrado pelo método da posição do pico). Esse valor pode ser comparado à frequência vibracional da rede cristalina, a qual é determinada basicamente pelas frequências dos modos fundamentais do ânion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. De acordo com Ferid et al. (2004a), as frequências do ânion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ são atribuídas com base nas vibrações características da ligação P-O-P e dos grupos PO_3 , observadas nas regiões de $970\text{-}910 \text{ cm}^{-1}$ e $1190\text{-}1040 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, do espectro infravermelho. Convertidas para Hz, essas frequências apresentam a ordem de 10^{13} s^{-1} , o que está próximo do valor encontrado para o fator de frequência a partir da Eq. (4.11). Portanto, é possível que a frequência de vibração da própria rede do NaYP_2O_7 esteja relacionada à frequência de tentativas de escape do portador de carga da armadilha referente ao nível do Dy^{2+} .

Tabela 4.VIII – Profundidade da armadilha estimada a partir da análise cinética de TL e comparada ao nível de energia previsto para o Dy^{3+} no *bandgap* do NaYP_2O_7 .

Método	E (eV)
Fórmula simples	0.55 ± 0.03
Programa GlowFit	0.59 ± 0.01
Posição do Pico	0.76 ± 0.01
Esquema de níveis	0.66

Baseado nos resultados obtidos para o pico atribuído ao Dy^{2+} como armadilha de elétrons, é possível estimar a posição do pico TL relacionado a qualquer outro co-dopante a partir da profundidade das armadilhas previstas pelo esquema de níveis de energia. No caso do Ho^{2+} , por exemplo, a armadilha de elétrons é prevista 0.53 eV abaixo do fundo da banda de condução (ver Figura 4.23 e Tabela 4.V). Esse valor é menor do que a profundidade da armadilha associada ao Dy^{2+} e, portanto, seu pico deve ser encontrado em uma região de mais baixa temperatura do que os 223 K do pico do Dy^{3+} . Para testar esta hipótese, curvas TL também foram medidas a baixa temperatura com uma

amostra de $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ho}^{3+}$. A Figura 4.32 apresenta diferentes curvas de TL obtidas para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ sob diferentes taxas de aquecimento. Pode-se observar que dois picos intensos dominam a curva na região acima de 250 K, assim como foi detectado para as curvas das amostras $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (ver Figura 4.26 e 4.27). Portanto, o pico distinto que pode estar relacionado à armadilha criada devido a presença do Ho^{3+} corresponde ao pico em 161 K (considerando a curva sob taxa de aquecimento de 0.5 K/s). O ombro à esquerda desse pico, em aproximadamente 140 K, é comum à curva da amostra não-dopada e foi atribuído a defeitos intrínsecos da matriz. A análise dos parâmetros cinéticos do pico em 161 K foi realizada pelo método baseado na forma do pico (Eq. 4.8b) e pelo método da posição do pico (ver Eq. 4.9). Pelo método da forma do pico, a energia de ativação foi calculada $E = 0.47$ eV. Para o método da posição do pico, o gráfico $\ln(T_m^2/q)$ versus $(1/T_m)$ é apresentado na Figura 4.33. De acordo o coeficiente angular e linear da reta ajustada nesse caso, foram encontrados $E = (0.47 \pm 0.04)$ eV e s da ordem de 10^{13} s^{-1} . Portanto, o fator de frequência dessa armadilha é comparável à frequência vibracional da rede cristalina, assim como havia sido indicado para o caso da armadilha associada ao Dy^{2+} . Quanto à profundidade da armadilha, os valores calculados pelos diferentes métodos apresentaram concordância entre si e também com o modelo de níveis de energia que prevê o estado fundamental do Ho^{2+} em 0.53 eV.

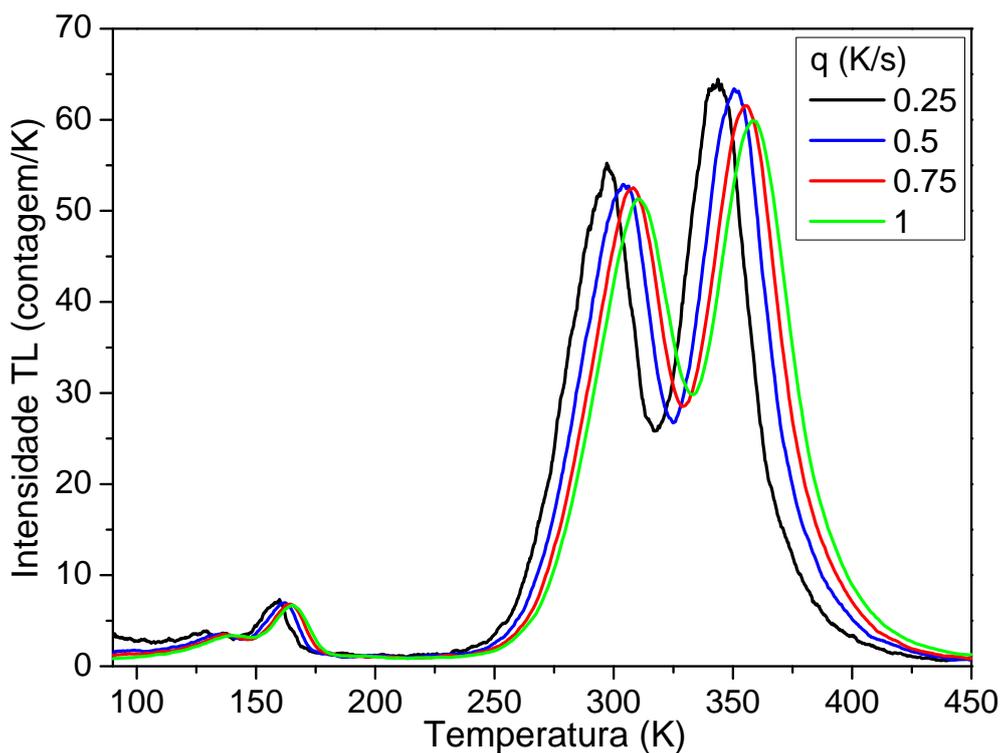


Figura 4.32 – Curvas de TL para o NaYP₂O₇:Ce³⁺,Ho³⁺ medidas sob diferentes taxas de aquecimento.

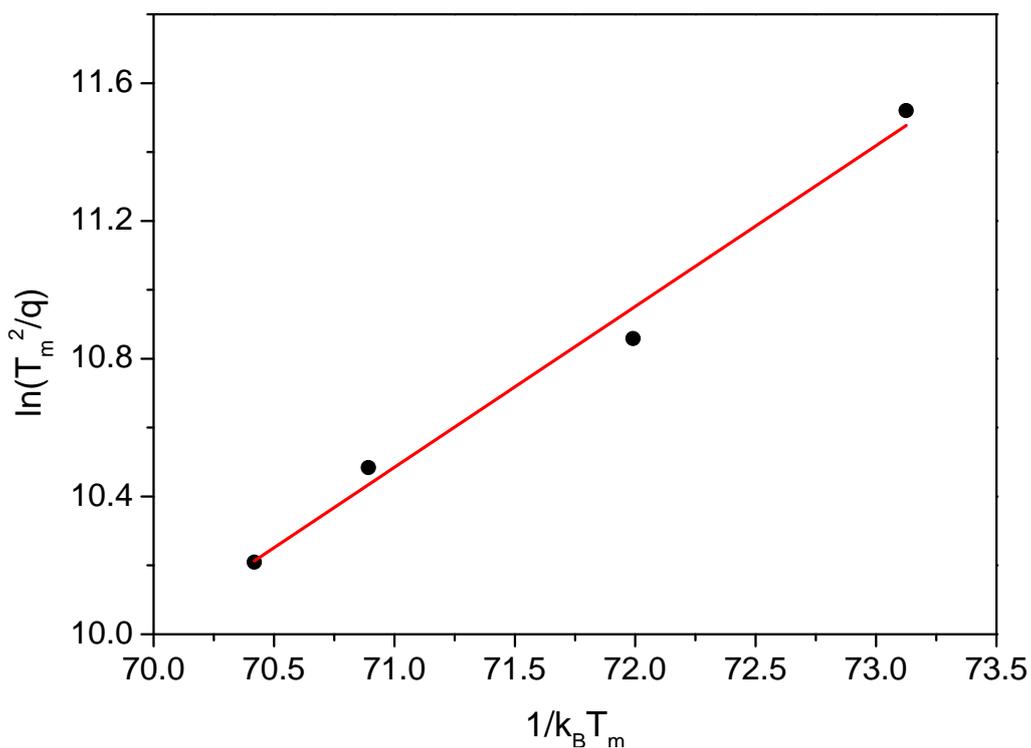


Figura 4.33 – Método da posição do pico para determinação de E e s referentes ao pico em 161 K (quando $q = 0.5$ K/s) na curva da amostra NaYP₂O₇:Ce³⁺,Ho³⁺.

Em certos casos, a armadilha de elétron pode ser suficientemente profunda de modo que o pico TL deve aparecer acima da temperatura ambiente. Neste trabalho, essa possibilidade foi investigada através da escolha do co-

dopante Sm^{3+} , cuja armadilha de elétrons é prevista 1.68 eV abaixo do fundo da banda de condução (ver Figura 4.23 e Tabela 4.V). A Figura 4.34a apresenta as curvas de TL medidas entre 298 e 723 K (25 a 450 °C) com as amostras de $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ após irradiação γ a temperatura ambiente. Para efeito de comparação, a amostra co-dopada também foi investigada no aparato de baixas temperaturas, entre 90 e 450 K. O resultado é apresentado na Figura 4.34b, onde pode-se observar dois picos em torno de 300 e 340 K, comuns a todas as amostras dopadas com Ce^{3+} (ver Figura 4.26, 4.27 e 4.32). Na Figura 4.34a, ambas as curvas das amostras $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ apresentaram um pico intenso com um único máximo em 355 K. Esse pico singular em 355 K em substituição aos dois picos em 300 e 340 K medidos a baixa temperatura pode ser entendido levando em consideração o fato de que, nesse caso, a irradiação ocorreu a temperatura ambiente. Isso promoveu o esvaziamento das armadilhas que dão origem ao pico em 300 K e deslocou o pico de 340 K para temperaturas maiores. Por sua vez, o aumento da intensidade do pico em 355 K na curva da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ em relação ao mesmo pico na curva da amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ indica que a presença do co-dopante deve ser responsável por novas armadilhas de profundidade semelhantes às originadas pela presença do Ce^{3+} , de modo que o número de cargas capturadas e de recombinações é aumentado. Na curva TL da amostra dopada com Ce^{3+} e Sm^{3+} observa-se ainda um pico em 583 K (ver detalhe da Figura 4.34a). A energia de ativação relacionada a esse pico foi estimada usando a Eq. (4.11), usando taxa de aquecimento $q = 0.5$ K/s e supondo $s = 10^{13}$ s⁻¹ (igual à frequência de vibração da rede). O resultado encontrado foi $E = 1.68$ eV, igual ao valor do estado fundamental do Sm^{2+} previsto pelo modelo de níveis de energia (ver Tabela 4.V). Portanto, esse resultado consolida a ideia de que o fenômeno de TL pode ser convenientemente interpretado com base no esquema de níveis de energia, uma vez que os íons Ln^{2+} atuam como armadilhas de elétrons que dão origem a picos TL em diferentes temperaturas.

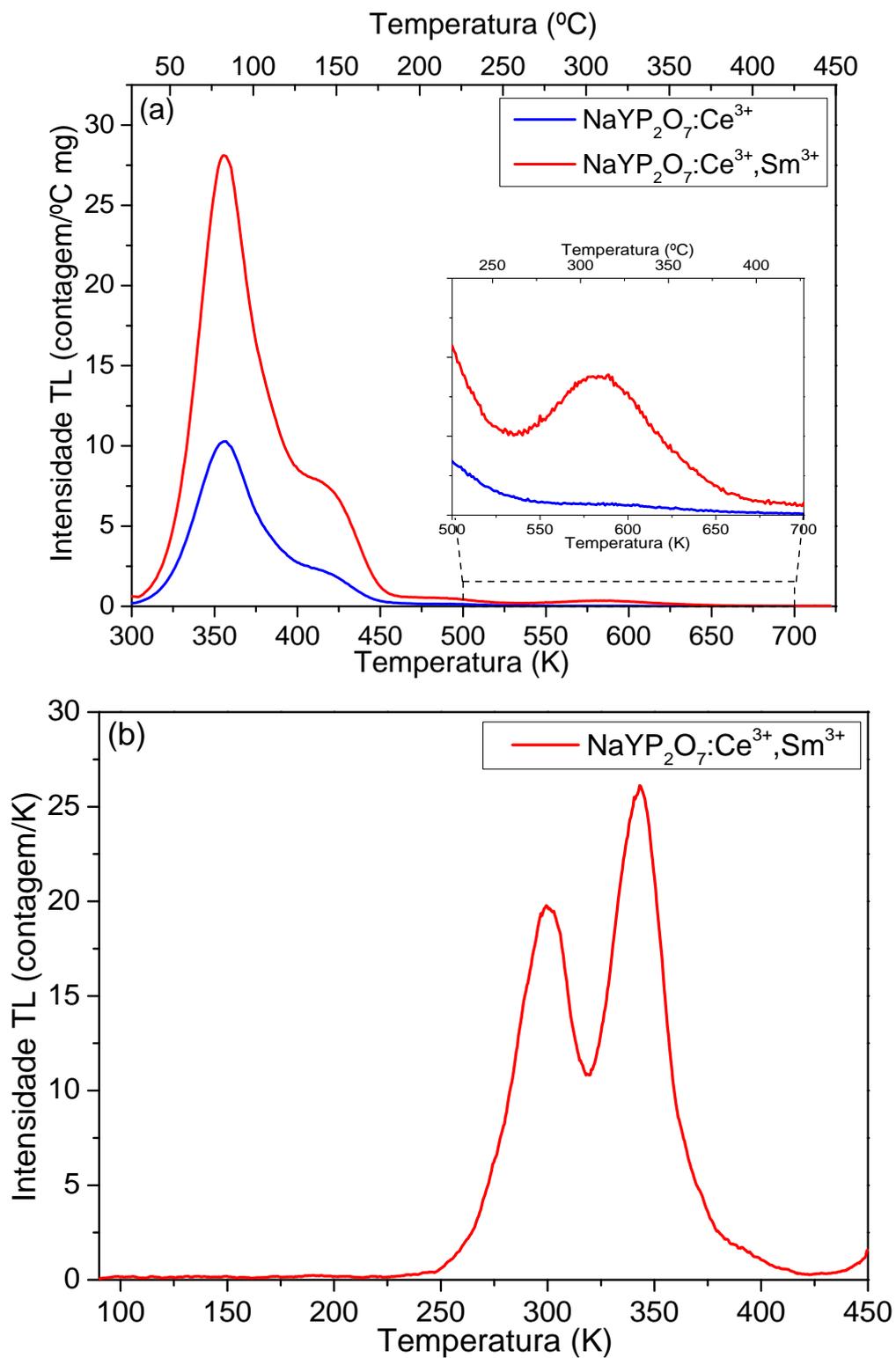


Figura 4.34 – Curvas de TL para $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Sm}^{3+}$. (a) medidas realizadas com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com γ durante 30 min (b) medida realizada com taxa de aquecimento de 0.5 K/s após irradiação com β durante 300 s.

4.2.3.5. Tempo de decaimento

As armadilhas “rasas” (que apresentam picos TL abaixo da temperatura ambiente) podem introduzir componentes lentas no perfil de decaimento de cintilação (Glodo, 1999). Para investigar esse fenômeno em relação à luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$, medidas de curvas de decaimento foram realizadas nas instalações do LNLS em modo de operação de pacote único de fótons de excitação (*single bunch*). Neste modo de operação, um pacote único circula no anel com período de 311 ns, o que permite o estudo do decaimento da emissão do Ce^{3+} , cujo tempo de vida varia tipicamente entre 20 e 30 ns (Pedrini, 1993).

A Figura 4.35 apresenta a curva de decaimento à temperatura ambiente da luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ medida sob excitação de 6580 eV, um valor acima da borda L_1 do Ce. Pode-se observar que após o pulso de raios X no instante $t = 0$, ocorre inicialmente um decaimento exponencial. Porém, essa amostra apresentou um comportamento não usual, em que antes da luminescência atingir o nível de fundo (medido sem feixe), um novo pico é observado em torno de 140 ns. Para verificar se esse comportamento se devia a artefato das condições experimentais, medidas foram repetidas com o mesmo aparato utilizando uma amostra de referência. O $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) foi escolhido para esse fim pois sua curva de decaimento sob excitação de raios X monocromáticos é conhecida (Jesus, 2011). O resultado é apresentado na Figura 4.35 em comparação à curva de decaimento do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$. No caso da curva do BGO, pode-se perceber que há apenas um típico decaimento exponencial. Isso confirma que não há fontes de excitação externas para intervalos menores do que 311 ns. Portanto, o aumento da intensidade luminescente observado em $t = 140$ ns na curva do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ deve estar relacionado a um comportamento próprio dessa amostra. A fim tentar explicá-lo, os tempos de decaimento após cada máximo foi estimado.

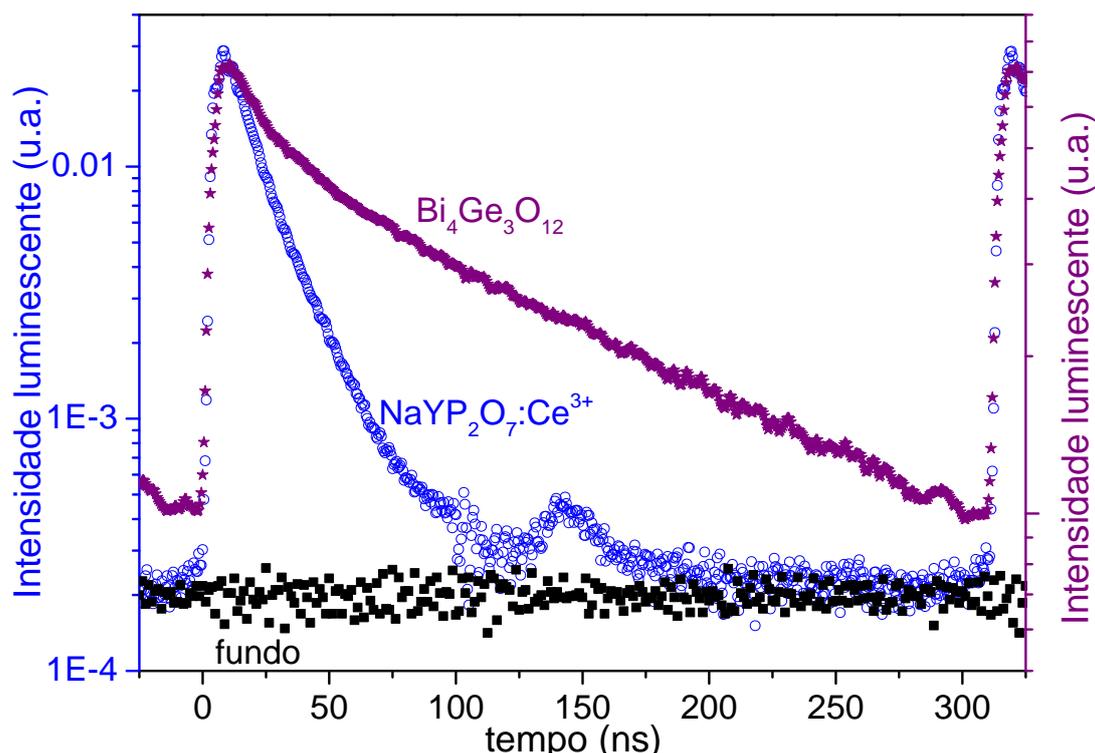


Figura 4.35 – Curva de decaimento da luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ sob excitação de raios X a temperatura ambiente. A curva de decaimento do BiGeO é apresentada para comparação. Curva de fundo corresponde a uma medida sem feixe.

De acordo com a relação $\ln(I/I_0) = -t/\tau$ (ver Eq. 2.7), uma reta pode ser ajustada ao gráfico $\ln I_l(t)$ versus t de modo que τ é obtido a partir do coeficiente angular dessa reta. Os ajustes são apresentados na Figura 4.36 como linhas sólidas para: (1) a região imediatamente após o pulso de excitação de raios X proveniente do anel e (2) a região após a subida de origem até o momento desconhecida. Foi encontrado em τ vale ~ 31 ns para a região (1) e ~ 120 ns para a região (2). O valor encontrado para a região de decaimento após o pulso de raios X está em boa concordância com o tempo de vida da emissão do Ce^{3+} . Portanto, o decaimento principal pode ser atribuído a um eficiente mecanismo de recombinação dos portadores de carga livres (criados pela irradiação) seguido de transferência de energia para o dopante que ficará no estado excitado por um tempo característico referente ao seu tempo de vida. Por sua vez, o tempo de decaimento da região (2) é bem maior, indicando que o processo de transferência de energia para o Ce^{3+} é atrasado por mecanismos que competem com a recombinação dos portadores de carga, ou seja, mecanismos de armadilhamento. O tempo durante o qual um portador permanece capturado representa o tempo de vida da armadilha, relacionado ao

fator de frequência e à energia de ativação determinados em TL por (Glodo, 1999):

$$\tau_{TL} = \frac{1}{s} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

A Eq. (4.12) pode então ser usada para estimar a profundidade de uma armadilha caracterizada por $\tau_{TL} \sim 140$ ns quando T é igual à temperatura ambiente. Por exemplo, para $s = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (frequência de vibração da rede), foi encontrado que E é aproximadamente igual a 0.4 eV. Esse valor está em boa concordância com a energia de ativação da armadilha responsável pelo pico TL observado em 141 K e atribuído a defeitos intrínsecos na curva da amostra não-dopada (ver Figura 4.26). Portanto, é possível supor que defeitos intrínsecos da matriz são responsáveis pelas armadilhas que atrasam o processo de recombinação e transferência de energia para o íons Ce^{3+} , o qual resultaria em emissão luminescente no instante após a excitação por raios X. À temperatura ambiente, porém, essas armadilhas vão sendo despovoadas aos poucos, produzindo novos elétrons na banda de condução que poderão se recombinar em seguida. É por isso que a transferência de energia pode ocorrer em uma ocasião diferente do momento de excitação, mesmo enquanto grande parte dos íons Ce^{3+} está emitindo (ou até já emitiu), e um novo aumento de intensidade luminescente é observado na curva de decaimento.

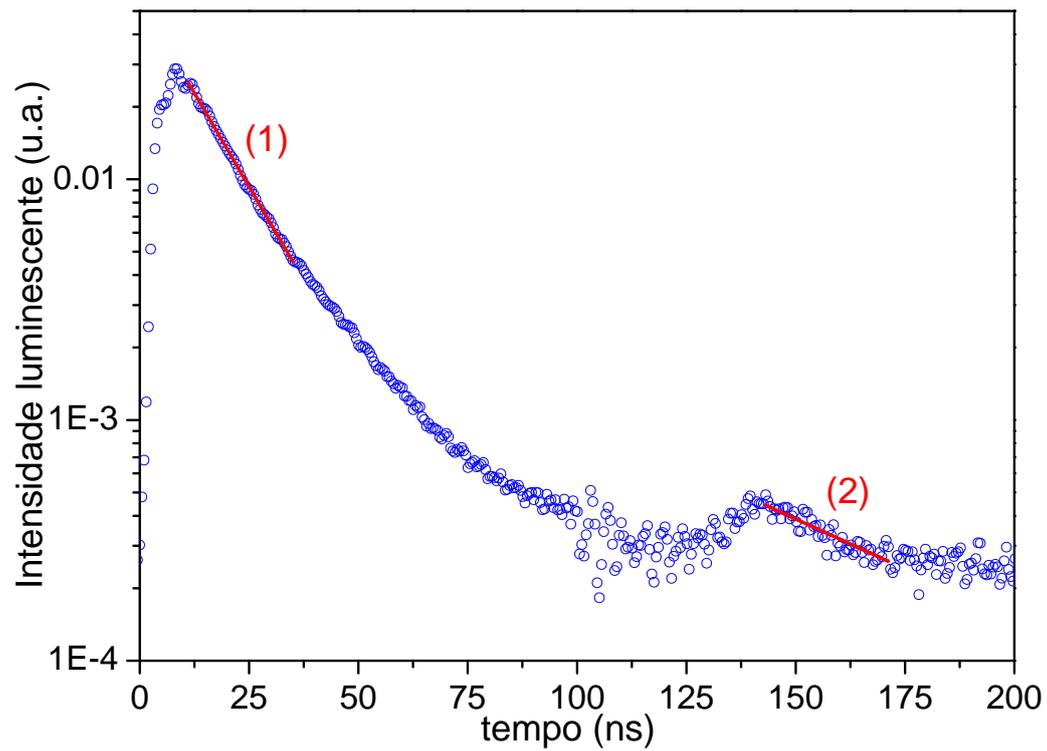


Figura 4.36 – Ajustes lineares da curva de decaimento da luminescência do $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$. (1) região após o pulso de raios X proveniente do anel, (2) região atribuída a liberação de cargas de armadilhas.

5

Conclusões

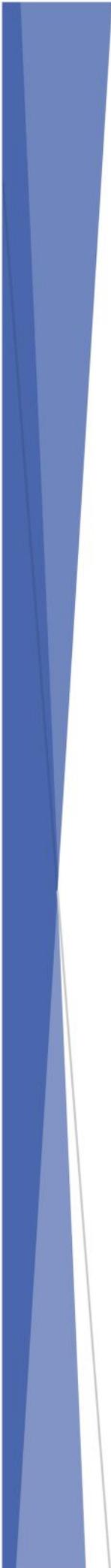
Conclusões

Neste trabalho, o difosfato de sódio e ítrio (NaYP_2O_7) foi produzido por um método sol-gel baseado em PVA. Foi a primeira vez que um ATRP_2O_7 (A = alcalino, TR = terra-rara) foi obtido utilizando essa rota. A metodologia desenvolvida neste trabalho reduziu consideravelmente o tempo de calcinação em relação à síntese via estado sólido relatada na literatura. Com o emprego de tratamentos térmicos mais rápidos, a perda de estequiometria foi menor e, conseqüentemente, mais fácil de ser controlada. Fase cristalina única foi obtida utilizando apenas o precursor de sódio em excesso de 15%, isto é, razão molar Na:Y:P igual a 1.15:1:2, após calcinação a 400 °C e a 600 °C por 4 h. Padrões de difração de raios X identificaram a formação de fases secundárias como $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ou NaPO_3 em amostras produzidas com os reagentes em proporção Na:Y:P igual a 1:1:2 ou 1.30:1:2, respectivamente. Mesmo minoritárias, a influência dessas fases secundárias em propriedades ópticas foi investigada através de amostras dopadas com Eu^{3+} . Em todos os casos, espectros de excitação a temperatura ambiente mostraram a ocorrência do bem conhecido processo de transferência de carga (CT) entre os íons Eu^{3+} e O^{2-} . Sob excitação de energia correspondente ao máximo da banda CT, as amostras apresentaram as linhas de emissão características de transições intraconfiguracionais (4f-4f) do Eu^{3+} . Em particular, a presença do $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ promoveu o aparecimento da linha $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, a qual não foi detectada nos espectros das demais amostras. Esse comportamento diferenciado foi entendido como consequência da incorporação do dopante em sítios de Y^{3+} em ambas composições NaYP_2O_7 e $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ dessa amostra.

Caracterizações físicas de amostras com fase cristalina única foram voltadas para propriedades estruturais e ópticas do NaYP_2O_7 , $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb e Yb) e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Dy, Ho, Sm). A estrutura monoclinica do NaYP_2O_7 foi confirmada por refinamento baseado no método de Rietveld e a presença dos dopantes não levou à formação de fases secundárias. Análises de EXAFS em torno da borda do Eu e do Ce mostraram que esses átomos ocupam o sítio do Y, de coordenação octaédrica formada por 6 O. A influência do raio iônico dos dopantes (todos maiores do que o Y, sendo $\text{Tb} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Ce}$) foi notado apenas como um ligeiro aumento da cela unitária

acompanhado de uma função de distribuição radial mais espaçada em função do aumento do raio. Também a morfologia das partículas não sofreu alterações significativas na comparação entre a amostra pura e as amostras dopadas. Para um estudo comparativo completo entre os espectros de emissão e excitação PL com a amostra pura e as dopadas, medidas foram realizadas a baixa temperatura sob excitação VUV. Isso possibilitou observar uma banda de emissão larga para o NaYP_2O_7 , a qual foi atribuída à recombinação de éxcitons auto-armadilhados. O *bandgap* do material foi estimado em 8.61 eV com base na energia de excitação dos grupos fosfatos (7.97 eV). Para $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb e Yb), as curvas de emissão PL são compostas pelas transições luminescentes características dos íons dopantes. As energias de excitação 4f-5d₁ de todos os lantanídeos na matriz de NaYP_2O_7 foram calculadas a partir do valor encontrado para o Ce^{3+} . Analogamente, bandas de transferência de carga foram previstas com base no espectro do Eu^{3+} . Todos os valores observados experimentalmente apresentaram concordância com o modelo teórico. Um esquema de níveis de energia (estado fundamental 4f e primeiro estado excitado 5d, para lantanídeos bivalentes e trivalentes) no *bandgap* do NaYP_2O_7 foi construído. Ele é importante para o entendimento da estrutura de defeitos desse material e, adicionalmente, pode servir de referência para outros materiais de estrutura semelhante. Sob excitação de raios X, apenas as amostras dopadas com Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} apresentaram luminescência detectável. A eficiência de cintilação dessas amostras foi comparada a um cintilador conhecido, CdWO_4 , sendo no máximo 14% para o $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$. A amostra $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ apresentou emissão de luz região de UV tempo de decaimento curto (ns), o que pode incluir esse composto no grupo especial de cintiladores rápidos para imageamento médico e meio ativo de *lasers* de ultravioleta. As amostras $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$, $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, por sua vez, apresentaram emissão de luz visível com potencialidade de aplicação em dispositivos de sinalização e iluminação. As amostras co-dopadas $\text{NaYP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Dy, Ho, Sm) serviram para investigar os centros de armadilhas previstos devido à incorporação de lantanídeos na estrutura do NaYP_2O_7 . Curvas de TL medidas a baixas temperaturas com a amostra não-dopada identificaram picos em 141, 278, 317 e 362 K, os quais foram atribuídos a defeitos intrínsecos da matriz cristalina. Picos em 298 e 340 K, por sua vez,

predominaram nas curvas das amostras dopadas e devem estar relacionados a defeitos criados pela presença do Ce^{3+} . Um mecanismo simples de captura e liberação de cargas em armadilhas foi suposto, em que o Ce^{3+} aprisiona um buraco e pode atuar como centro de recombinação. Os íons lantanídeos bivalentes podem atuar como armadilhas de elétrons que promovem a aparição de picos TL em posições características, de acordo com a sua profundidade (estimada pelo esquema de níveis). No caso da amostra co-dopada $NaYP_2O_7:Ce^{3+},Dy^{3+}$, a diferença entre a sua curva TL e a curva da amostra dopada apenas com Ce^{3+} e consistiu em um pico em 223 K. O estudo de seus parâmetros cinéticos mostrou que esse pico está relacionado a uma cinética de primeira ordem, com fator de frequência da ordem de $10^{12} s^{-1}$ e energia de ativação estimada entre 0.6 e 0.8 eV. Um pico distinto foi também observado para a curva da amostra $NaYP_2O_7:Ce^{3+},Ho^{3+}$, em 161 K. A profundidade da armadilha relacionada a esse pico foi estimada em 0.47 eV e o fator de frequência da ordem de $10^{13} s^{-1}$. E para a amostra $NaYP_2O_7:Ce^{3+},Sm^{3+}$, um pico sutil em 583 K foi detectado e atribuído a uma profundidade de armadilha de 1.68 eV. Todos os valores de energia de ativação mostraram concordância com a posição prevista pelo esquema de níveis de energia para o estado fundamental dos co-dopantes Dy^{2+} , Ho^{2+} e Sm^{2+} (0.66, 0.53 e 1.68 eV, respectivamente).



6

Perspectivas

Perspectivas

Ao longo do desenvolvimento desta tese, algumas questões relacionadas à síntese do NaYF_2O_7 foram investigadas. O pH da solução de partida, a quantidade de PVA e as temperaturas de calcinação, por exemplo, foram verificadas mas não estudadas sistematicamente. Essas condições, junto com o grau de pureza dos reagentes, devem ser responsáveis pelos centros de armadilhas atribuídos a defeitos intrínsecos do material estudado neste trabalho. Portanto, é interessante dar continuidade às investigações que levem à otimização da produção de novas amostras. Se bem sucedido, difosfatos de alcalino e terra-rara diversos devem ser produzidos de maneira semelhante, contribuindo fortemente para a pesquisa dessa classe de materiais que tem despertado a atenção nos últimos anos.

Uma vez produzidas as partículas (de dimensão micrométrica ou até mesmo nanométrica), existem estratégias de produção de corpos cerâmicos e filmes luminescentes capazes de viabilizar aplicações práticas do material. O processamento cerâmico oferece vantagens, como simplicidade e redução dos custos, quando composições são difíceis de serem produzidas na forma de monocristais. Por sua vez, a preparação de filmes compósitos de cintiladores dispersos em matriz polimérica também possibilita a redução de custos devido à utilização de menor quantidade de carga. O poliestireno é um polímero que tem sido testado com sucesso para esse fim. Uma rotina de controle de qualidade que garanta a confecção de filmes homogêneos e de variados tamanhos deve ser estabelecida. Com as técnicas de caracterização física semelhantes às usadas neste trabalho, devem ser realizados testes comparativos entre a capacidade de detecção de radiação e a resolução espacial desses dispositivos.

7

Referências

Referências

AKRIM, A., ZAMBON, D., COUSSEINS, J.C. "Optical properties of Tb³⁺ in the diphosphate CsYP₂O₇", *J. Alloys Compd.*, **207/208**, 99-101 (1994).

BÉJAOU, A., HORCHANI-NAIFER, K., FÉRID, M. "Ionic conduction, bond valence analysis of structure-property relationships of NaHoP₂O₇", *J. Solid State Chem.*, **204**, 224-232 (2013).

BLASSE, G. "On the Eu³⁺ fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescent efficiency of Eu³⁺ activated oxides", *J. Chem. Phys.*, **45**, 2356-2360 (1966).

BLASSE, G. and BRILL, A. "Luminescence of phosphors based on host lattices ABO₄ (A is Sc, In; B is P, V, Nb)", *J. Chem. Phys.*, **50**, 2974-2980 (1969).

BOS, A.J.J., DORENBOS, P., BESSIÈRE, A., VIANA, B. "Lanthanide energy levels in YPO₄", *Radiat. Meas.*, **43**, 222-226 (2008).

BOS, A.J.J., POOLTON, N.R.J., WALLINGA, J., BESSIÈRE, A., DORENBOS, P. "Energy levels in YPO₄:Ce³⁺,Sm³⁺ studied by thermally and optically stimulated luminescence", *Radiat. Meas.*, **45**, 343-346 (2010).

BRUNDLE, C.R., EVANS Jr., C.A., WILSON, S. *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann (1992).

CAMPBELL, J.H. and SURATWALA, T.I. "Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers", *J. Non-Cryst. Solids*, **263/264**, 318-341 (2000).

CAO, G. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College, London (2004).

CARVAJAL, J.J., CIATTO, G., PEÑA, A., PUJOL, M.C., GAVALDÀ, J., DÍAZ, F., AGUILÓ, M. "Lattice location and short range order of doping ions in RbTiOPO₄", *App. Phys. Lett.*, **94**, 061908- (2009).

CHEN, R. "Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes", *J. Mater. Sci.*, **11**, 1521-1541 (1976).

CLARKE, A.R. and EBERHARDT, C.N. *Microscopy techniques for materials science*, CRC Press, Boca Raton, United States (2002).

COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, England (2006).

CULLITY, B.D., STOCK, S.R. *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edition, Prentice Hall, New Jersey, United States (2001).

DAOUD, M., ZAMBON, D., MAHIOU, R., AMMAR, A., TANOUTI, B. "Spectroscopic properties of trivalent gadolinium in diphosphate CsYP₂O₇", *Mater. Res. Bull.*, **33**, 597-603 (1998).

DEVITSIN, E.G., KIRIKOVA, N.Y., KOZLOV, V.A., MAKHOV, V.N., POTASHOV, S.Y., DMITRUK, L.N., TEREKHIN, M.A., MUNRO, I.H., MYTHEN, C., SHAW, D.A., BELL, K.W., BROWN, R.M., FLOWER, P.S., JEFFREYS, P.W., PARKER, J.M. "Time-resolved studies of emission properties of cerium-doped fluorohafnate glasses under VUV synchrotron radiation excitation", *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. A*, **405**, 418-422 (1998).

DORENBOS, P. "A review on how lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, R3001-R3011 (2013).

DORENBOS, P. "f d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds", *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 575-594 (2003a).

DORENBOS, P. "Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies", *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 8417-8434 (2003b).

DORENBOS, P. "The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds", *J. Lumin.*, **91**, 155, 176 (2000).

DORENBOS, P. "The Eu³⁺ charge transfer energy and relation with the band gap of compounds", *J. Lumin.*, **111**, 89-104 (2005).

DORENBOS, P., KRUMPEL, A.H., KOLK, E. van der, BOUTINAUD, P., BETTINELLI, M., CAVALLI, E. "Lanthanide level location in transition metal complex compounds", *Opt. Mater.*, **32**, 1681-1685 (2010).

DORENBOS, P., SHALAPSKA, T., STRYGANYUK, G., GEKTRIN, A. VOLOSHINOVSKII, A. "Spectroscopy and energy level location of the trivalent lanthanides in LiYP₄O₁₂", *J. Lumin.*, **131**, 633-639 (2011).

- DORENBOS, P., VAN EIJK, C.W.E, BOS, A.J.J., MELCHER, C.L. "Afterglow and thermoluminescence properties of Lu₂SiO₅:Ce scintillation crystals", *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 4167-4180 (1994).
- FENG, J., LIU, T., XU, Y., ZHAO, J., HE, Y. "Effects of PVA content on the synthesis of LaFeO₃ via sol-gel route", *Ceram. Int.*, **37**, 1203-1207 (2011).
- FERID, M., HORCHANI, K., AMAMI, J. "Preparation, structure and infrared spectrum of NaEuP₂O₇", *Mater. Res. Bull.*, **39**, 1949-1955 (2004).
- FERID, M., HORCHANI-NAIFER, K., TRABELSI-AYEDI, M. "Crystal structure of sodium ytterbium disphosphate, NaYbP₂O₇", *Z. Kristallogr. NCS*, **219**, 353-354 (2004b).
- GLODO, J., SZUPRYCZYŃKI, P., WOJTOWICZ, A.J. "Thermoluminescence and scintillation time profiles of BaF₂:Ce", *Acta Phys. Pol. A*, **95**, 259-268 (1999).
- GSCHNEIDNER Jr., K.A. and EYRING, L. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, volume 23, Elsevier (1996).
- GULGUN, M.A., NGUYEN, M.H., KRIVEN, W.M. "Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 556-560 (1999).
- HALPERIN, A. and BRANNER, A.A. "Evaluation of thermal activation energies from glow curves", *Phys. Rev.*, **117**, 408-415 (1960).
- HAMADY, A. and JOUINI, T. "NaYP₂O₇", *Acta Cryst.*, **C52**, 2949-2951 (1996).
- HAMADY, A., ZID, M.F., JOUNI, T. "Structure Cristalline de KYP₂O₇", *J. Solid State Chem.*, **113**, 120-124 (1994).
- HOLLAS, J.M. *Modern Spectroscopy*, 4^a Edição, Willey, England (2004).
- HOOGENSTRAATEN, W. "Electron traps in zinc-sulfide phosphors", *Philips Res. Rep.*, **13**, 515- (1958).
- HORCHANI-NAIFER, K. and FERID, M. "Structure and ionic conductivity of NaCeP₂O₇", *Solid State Ionics*, **176**, 1949-1953 (2005).
- HUANG, C.H. *Rare earth coordination chemistry*, John Wiley & Sons, Clementi Loop, Singapore (2010).

IVASHKEVICH, L.S., LYAKHOV, A.S., SELEVICH, A.F., ILIEVA, D., LESNIKOVICH, A.I. "The crystal structure of $Y_2P_4O_{13}$ from X-ray powder diffraction data", *Z. Kristallogr.*, **217**, 605-608 (2002).

JESUS, F.A.A. "Desenvolvimento e caracterização de filmes cintiladores de germanato de bismuto", Tese de doutorado, UFS, Sergipe, SE (2011).

JOUNI, A., GACON, J.C., FERID, M., AYADI, M.T. "Luminescence and scintillation properties of praseodymium poly and diphosphates", *Opt. Mater.*, **24**, 175-180 (2003).

KARABULUT, M., METWALLI, E., WITTENAUER, A.K., BROW, R.K., MARASINGHE, G.K., BOOTH, C.H., BUCHER, J.J., SHUH, D.K. "An EXAFS investigation of rare-earth local environment in ultraphosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 795-801 (2005).

KARAMI, H. and TAALA, F. "Synthesis, characterization and application of $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ nanoparticles as cathode of lithium-ion rechargeable batteries", *J. Power Sources*, **196**, 6400-6411 (2011).

KHARTON, V.V. *Handbook of Solid State Electrochemistry*, volume 1, Wiley-VCH, Germany (2009).

KHAY, N., ENNACIRI, A., HARCHARRAS, M. "Vibrational spectra of double diphosphates $RbLnP_2O_7$ ($Ln = Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb$)", *Vib. Spectrosc.*, **27**, 119-126 (2001).

KHLISSA, F. FÉRID, M., PUJOL, M.C., MATEOS, X., CARVAJAL, J.J., DIAZ, F., AGUILÓ, M. "Crystal growth, characterization and spectroscopic studies of europium-doped $NaY(PO_3)_4$ ", *J. Cryst. Growth*, **311**, 4360-4364 (2009).

KONINGSBERGER, D.C. and PRINS, R. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley-Interscience, New-York (1988).

LAKOWICZ, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition, Springer, New York (2006).

LIANG, H., TAO, Y., XU, J., HE, H., WU, H., CHEN, W., WANG, S., SU, Q. "Photoluminescence of Ce^{3+} , Pr^{3+} and Tb^{3+} activated $Sr_3Ln(PO_4)_3$ under VUV-UV excitation", *J. Sol. State Chem.*, **177**, 901-908 (2004).

- LIU, T., XU, Y., ZENG, C. "Synthesis of Bi₂Fe₄O₉ via PVA sol-gel route", *Mat. Scienc Eng. B*, **176**, 535-539 (2011).
- LU, C.H. and SAHA, S.K. "Low temperature synthesis of nano-sized lithium manganese oxide powder by the sol-gel process using PVA", *J. Sol-Gel Sci. Technology*, **20**, 27-34 (2001).
- MAKANSI, M.M., MUENDEL, C.H., SELKE, W.A. "Determination of the vapor pressure of sodium", *J. Phys. Chem.*, **59**, 40-42 (1955).
- MANIMOZHI, P.K., MURALIDHARAN, G. "Luminescence studies on gamma irradiated RbCl:Sm³⁺ and RbBr:Sm³⁺ crystals", *Nucl. Instr. And Meth. B*, **267**, 807-812 (2009).
- MCKEEVER, S.W.S and CHEN, R. "Luminescence Models", *Radiat. Meas.*, **27**, 625-661 (1997).
- MCKEEVER, S.W.S. *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press (1988).
- MEYERS, R.A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom (2000).
- MIKHAILIN, V.V. "SR study of scintillators", *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. A*, **448**, 461-466 (2000).
- MOMMA, K., IZUMI, F. "Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis", *J. Appl. Cryst.*, **41**, 653-658 (2008).
- NAKAZAWA, E. "Charge-transfer type luminescence of Yb³⁺ ions in LuPO₄ and YPO₄", *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 161-163 (1978).
- NAKAZAWA, E. "The lowest 4f-to-5d and charge transfer transitions of rare earth ions in YPO₄ hosts", *J. Lumin.*, **100**, 89-96 (2002).
- NAKAZAWA, E., SHIGA, F. "Vacuum ultraviolet luminescence excitation spectra of RPO₄:Eu³⁺ (R = Y, La, Gd and Lu)", *J. Lumin.*, **15**, 255-259 (1977).
- NELSON, G.L. *Fire and polymers II: Materials and test for hazard prevention*, ACS Symposium Series 599, Washington, United States (1995).
- NEVVILLE, M. "IFEFFIT: interactive EXAFS and FEFF fitting", *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 322-324 (2001).

- NGUYEN, M.H., LEE, S.J., KRIVEN, W.M. "Synthesis of oxide powders by way of polymeric steric entrapment precursor route", *J. Mater. Res.*, **14**, 3417-3426 (1999).
- NIKL, M. "Scintillation detection for x-rays", *Meas. Sci. Technol.*, **17**, R37-R54 (2006).
- NOVAIS, S.M.V. and MACEDO, Z.S. "Optical properties of Eu-doped NaYP₂O₇ under UV and X-ray excitation", *Phys. Status Solidi C*, **10**, 185-188 (2013).
- NOVAIS, S.M.V., DOBROWOLSKA, A., BOS, A.J.J., DORENBOS, P., MACEDO, Z.S. "Optical characterization and the energy level scheme for NaYP₂O₇:Ln³⁺ (Ln = Ce, Sm, Eu, Tb, Yb)", *J. Lumin.*, **148**, 353-358 (2014).
- PAGONIS, V., KITIS, G., FURETTA, C. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*, Springer, New York (2006).
- PAULOSE, P.I., JOSE, G. UNNIKRIISHNAN, N.V. "Energy transfer studies of Ce:Eu system in phosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 93-97 (2010).
- PEDRINI, C., MOINE, B., BOUTTET, D., BELSKY, A.N., MIKHAILIN, V.V., VASILEV, A.N., ZININ, E.I. "Time-resolved luminescence of CeF₃ crystals excited by X-ray synchrotron radiation", *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 470-474 (1993).
- PUCHALSKA, M. and BILSKI, P. "GlowFit – a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution", *Radiat. Meas.*, **41**, 659-664 (2006).
- PUCHALSKA, M. and BILSKI, P. "The thermoluminescence glow-curve analysis using GlowFit – the new powerful tool for deconvolution", Polish Academy of Sciences, Report No. 1968/D, Kraków (2005).
- RANDALL, J.T. and WILKINS, M.H.F. "Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions", *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **184**, 366-389 (1945a).
- RANDALL, J.T. and WILKINS, M.H.F. "Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence", *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **184**, 390-407 (1945b).
- RAO, K.V., RATNAKARAM, Y.C., SESHADRI, M., RAO, J.L. "Optical and luminescence studies of Pr³⁺ and Er³⁺ doped different phosphate glasses", *Phys. B*, **405**, 2297-2304 (2010).

RAVEL, B. and NEWVILLE, M. "Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537-541 (2005).

REHR, J.J. and ALBERS, R.C. "Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure", *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621-654 (2000).

REISFELD, R. VALAPOLDI, R.A., BOEHM, L., ISH-SHALOM, M. "Transition probabilities of europium in phosphate glasses", *J. Phys. Chem.*, **75**, 3980-3983 (1971).

RODNYI, P.A. *Physical processes in inorganic scintillators*, CRC Press (1997).

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Program FullProf 2000 (version July 2001) Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).

SAWIN, Y.N., BABAYEVSKAYA, N.V., OLEINIK, S.S., BEZKROVNAYA, O.N., TOLMACHEV, A.V. "Luminescent properties of europium-activated yttrium gadolinium phosphates", *Inorg. Mater.*, **45**, 423-427 (2009).

SEEDORF, R., EICHLER, H.J., KOCH, H. "Detector for the VUV to the IR using sodium salicylate as a combined fluorescent and reflective coating", *App. Opt.*, **24**, 1335-1342 (1985).

SHALAPSKA, T., STRYGANYUK, G., GEKTIN, A., DEMCHENKO, P., VOLOSHINOVSKII, A., DORENBOS, P. "Crystal structure and luminescence properties of $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor", *J. Phys.: Condens. Matter.*, **22**, 485503- (2010).

SHAM, T.K. *Chemical applications of synchrotron radiation. Part II: X-Ray applications*, World Scientific (2002).

SHAM, T.K., SAMMYNAIKEN, R., ZHU, Y.J., ZHANG, P., COULTHARD, I., NAFTEL, S.J. "X-ray excited optical luminescence (XEOL): a potential tool for OLED studies", *Thin Solid Films*, **363**, 318-321 (2000).

SHANNON, R.D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.*, **32**, 751-767 (1976).

TEREKHIN, M.A., KAMENSKIKH, I.A., MAKNOV, V.N., KOZLOV, V.A., MUNRO, I.H., SHAW, D.A., GREGORY, C.M., HAYES, M.A. "Luminescence quenching studies of CeF₃ and CeF₃-LaF₃ by means of nanosecond time-resolved VUV spectroscopy", *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 497-504 (1996).

TERNANE, R., FERID, M., GUYOT, Y., AYADI, M.T., BOULON, G. "Spectroscopic properties of Yb³⁺ in NaYbP₂O₇ diphosphate single crystals", *J. Alloys, Compd.*, **464**, 327-331 (2008).

TREVISANI, M., IVANOVSKIKH, K.V., PICCINELLI, F., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M. "Intraconfigurational 5d → 4f luminescence of Ce³⁺ and Pr³⁺ in Ca₉Lu(PO₄)₇", *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 385502- (2012).

UZTETIK-MORKAN, A., MORKAN, I., OZEN, G, GULER, H., KIZILYALLI, M. "Synthesis of sodium neodymium diphosphate, NaNdP₂O₇, and its powder XRD data and IR spectra", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **180**, 2635-2644 (2005).

VAN PIETERSON, L., HEEROMA, M., DE HEER, E., MEIJERINK, A. "Charge transfer luminescence of Yb³⁺", *J. Lumin.*, **91**, 177-193 (2000).

VAN PIETERSON, L., REID, M.F., WEGH, R.T., SOVERNA, S., MEIJERINK, A. "4fⁿ → 4fⁿ⁻¹5d transitions of the light lanthanides: Experiment and theory", *Phys. Rev. B*, **65**, 045113- (2002).

WEBER, M.J. "Inorganic scintillators: today and tomorrow", *J. Lumin.*, **100**, 35-45 (2002).

WILL, G. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method*, Springer, Heidelberg, Germany (2006).

XU, J., JU, Z., GAO, Z., AN, Y., TANG, X., LIU, W. "Na₂CaSn₂Ge₃O₁₂: a novel host lattice for Sm³⁺-doped long-persistent phosphorescence materials emitting reddish orange light", *Inorg. Chem.*, **52**, 13875-13881 (2013).

YE, S., XIAO, F., PAN, Y.X., MA, Y.Y., ZHANG, Q.Y. "Phosphors in phosphor-converted white light emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties", *Mater. Sci. Eng. R*, **71**, 1-34 (2010).

YU, M., LIN, J., WANG, S.B. "Effects of x and R³⁺ on the luminescent properties of Eu³⁺ in nanocrystalline YV_xP_{1-x}O₄:Eu³⁺ and RVO₄:Eu³⁺ thin-film phosphors", *Appl. Phys. A*, **80**, 353-360 (2005).

YUAN, J.L., WANG, J., XIONG, D.B., ZHAO, J.T., FU, Y.B., ZHANG, G.B., SHI, C.S. "Potential PDP phosphors with strong absorption around 172 nm: Rare earth doped NaLaP₂O₇ and NaGdP₂O₇", *J. Lumin.*, **126**, 717-722 (2007a).

YUAN, J.L., WANG, J., ZHANG, Z.J., ZHAO, J.T., ZHANG, G.B. "Synthesis and luminescent properties of AGd_{1-x}Ln_xP₂O₇ (A = Rb, Cs; Ln = Ce, Eu, Tb) under X-ray excitations", *Opt. Mater.*, **30**, 1327-1334 (2008).

YUAN, J.L., WANG, X.J. XIONG, D.B., DUAN, C.J., ZHAO, J.T., FU, Y.B., ZHANG, G.B., SHI, C.S. "VUV spectroscopic properties of Ce³⁺ and Pr³⁺-doped AREP₂O₇-type alkali rare earth diphosphates (A = Na, K, Rb, Cs; RE = Y, Lu)", *J. Lumin.*, **126**, 130-134 (2007b).

YUAN, J.L., ZHANG, H., CHEN, H.H., YANG, X.X., ZHAO, J.T., GU, M. "Synthesis, structure and X-ray excited luminescence of Ce³⁺-doped AREP₂O₇-type alkali rare earth diphosphates (A = Na, K, Rb, Cs; RE = Y, Lu)", *J. Solid State Chem.*, **180**, 3381-3387 (2007c).

YUKIHARA, E.G. and MCKEEVER, S.W.S. *Optically Stimulated Luminescence*, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom (2011).

ZHOU, L. SHI, J., GONG, M. "Preparation of SrR₂O₄:Eu³⁺ (R = Y, Lu) phosphor and its photoluminescence properties", *Mater. Lett.*, **59**, 2079-2084 (2005).

ZHOU, W. and WANG, Z.L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, New York, United States (2006).

ZHU, J., CHENG, W.D., WU, D.S., ZHANG, H., GONG, Y.J., TONG, H.N., ZHAO, D. "Crystal and band structures, and optical characterizations of sodium rare earth phosphates NaLnP₂O₇ and NaLn(PO₃)₄ (Ln = Ce, Eu)", *J. Alloys Compd.*, **454**, 419-426 (2008).