



Universidade do Estado do Rio Janeiro  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Física Armando Dias Tavares

*Dissertação de Mestrado*

*PPGF-M.03/07*

Sandra da Silva Pedro

**Propriedades ópticas do  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrico em  
matriz cerâmica**

Rio de Janeiro  
2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Sandra da Silva Pedro

# **Propriedades ópticas do Fe<sup>3+</sup> tetraédrico em matriz cerâmica**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Pantoja Sosman

Rio de Janeiro  
2007

Sandra da Silva Pedro

## Propriedades ópticas do $\text{Fe}^{3+}$ tetraédrico em matriz cerâmica

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovado em \_\_\_\_\_

Banca Examinadora: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Pantoja Sosman (Orientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IF-UERJ)

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Heloisa Nunes Bordallo  
Hahn-Meitner Institut Berlin (HMI)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Raul José da Silva Câmara Maurício da Fonseca  
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IF-UERJ)

\_\_\_\_\_  
Maria Lucia Grillo Perez Baptista  
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IF-UERJ)

\_\_\_\_\_  
Norberto Cella  
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPEN-RJ)

# AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço à minha família, pela força ao me apoiar na escolha da Física e ao incentivo durante o desenvolvimento deste curso.

Aos colegas e amigos da Pós Graduação do Instituto de Física da Uerj pelo companheirismo em todos os momentos vividos durante este período.

Aos professores, que contribuíram imensamente ao longo deste curso para o aperfeiçoamento da minha formação profissional e acadêmica.

Aos secretários do Programa de Pós Graduação Rogério e Laurimar, pela dedicação e empenho no seu trabalho.

Aos professores Dr. Ossamu Nakamura e Dr. Ricardo Barthem pela colaboração.

Especialmente à professora, e orientadora Dr<sup>a</sup> Lilian Pantoja Sosman pela amizade e por me estimular e acompanhar desde o Ensino Médio e me fazer aprender a entender, e seguir em frente com a carreira de Física, contribuindo cada vez mais para o meu desenvolvimento intelectual e como ser humano.

À Capes pelo apoio financeiro.

# RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a produção e a investigação de amostras cerâmicas dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$ . Os métodos experimentais usados foram a difração de raios X, e as espectroscopias de fotoluminescência e fotoacústica. As fases formadas foram identificadas a partir dos resultados da difração de raios X. Utilizando os dados ópticos, os níveis de energia excitados e o fundamental, os parâmetros de energia e de campo cristalino e de Racah, os tempos de vida radiativos e não-radiativos e a simetria do sítio do  $\text{Fe}^{3+}$  foram determinados.

Palavras – chave: espectroscopia, fotoacústica, fotoluminescência, amostras cerâmicas.

# ABSTRACT

The aim of this work was the production and investigation of a Fe<sup>3+</sup>-doped sample. The experimental methods were X-ray diffraction, photoluminescence and photoacoustic spectroscopies. From X-ray results, the formed phases in the sample were identified. By using optical data, the excited and fundamental energy levels, the energy crystal field and Racah parameters, the radiative and non-radiative lifetimes and the Fe<sup>3+</sup> site symmetry were determined.

Keywords: spectroscopy, photoacoustic, photoluminescence, ceramic samples.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Estrutura do sítio octaédrico (a) e tetraédrico (b).....	17
Figura 1.2 - Desdobramento dos níveis de energia de um íon com configuração eletrônica 3d em um campo de simetria (a) octaédrica e (b) tetraédrica.....	17
Figura 1.3 - Representação dos orbitais d.....	19
Figura 1.4 - Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração $d^5$ .....	20
Figura - 2.1 Difração de raios X .....	23
Figura - 2.2 Esquema do equipamento utilizado para a difração de raios X.....	24
Figura 2.3 - Modelo unidimensional da célula fotoacústica de acordo com Rosencwaig e Gersho.....	25
Figura - 2.4 Esquema do mecanismo de difusão térmica.....	26
Figura 2.5 - Esquema do mecanismo do efeito termoelástico.....	27
Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de expansão térmica.....	27
Figura 2.7 - Esquema experimental utilizado para as medidas fotoacústicas.....	30
Figura 2.8 - Níveis de energia mostrando os processos de excitação, transição radiativa e não radiativa.....	32
Figura 2.9 - Esquema experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência....	33



Figura 3.1 - Curva de aquecimento da amostra.....	37
Figura 3.2 - Curva de resfriamento da amostra.....	37
Figura 3.3 - Difratoograma de raios X da amostra policristalina.....	38
Figura 3.4 - Espectro fotoacústico da amostra na temperatura ambiente.....	41
Figura 3.5 - Intensidade do sinal com a frequência de modulação para o comprimento de onda de 393 nm. Os pontos são os valores experimentais e a curva é o ajuste teórico.....	43
Figura 3.6 - Dependência da fase com a frequência de modulação para o comprimento de onda de 393 nm.....	44
Figura 3.7 - Espectro de fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha de 488 nm do laser de Ar <sup>+</sup> . O alargamento não homogêneo do lado direito da banda indica a sobreposição de duas ou mais transições.....	45
Figura 3.8 - Fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de Ar <sup>+</sup> . (a) espectro mostrado na Figura 3.7, (b) espectro obtido com a linha 725 nm zerada na fase. A queda observada a partir de 870 nm se deve à resposta da fotomultiplicadora.....	47
Figura 3.9 - Espectro de fotoluminescência da amostra a temperatura ambiente, onde as curvas são constituídas por dados experimentais (círculos sem preenchimento), convolução das gaussianas(círculos pretos) e gaussianas ajustadas (linhas pontilhadas).....	47

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estados de valência, configuração eletrônica e termos do íon $\text{Fe}^{3+}$ .....	19
Tabela 2 - Linhas de difração obtidas para a amostra dopada com $\text{Fe}^{3+}$ (5%).....	39
Tabela 3 -Transições e parâmetros de energia, mostrando a posição das bandas e seus valores ajustados.....	42

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	10
<b>1 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....</b>	<b>12</b>
1.1 Hamiltoniano do sistema íon-rede.....	12
1.2 Parâmetros de campo cristalino $Dq$ , e de Racah B e C.....	15
1.3 Propriedades do íon $Fe^{3+}$ .....	18
<b>2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>22</b>
2.1 Difração de raios-X.....	22
2.2 Efeito fotoacústico.....	24
2.2.1 Efeito fotoacústico em sólidos.....	25
2.2.2 Medidas de espectroscopia fotoacústica.....	29
2.3 Fotoluminescência em sólidos.....	31
2.3.1 Mecanismos de absorção e emissão.....	31
2.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência.....	32
<b>3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>35</b>
3.1 Preparação da amostra.....	35
3.2 Difração de raios X.....	38
3.3 Espectroscopia fotoacústica.....	40
3.4 Espectroscopia de fotoluminescência.....	44
<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>
<b>ANEXO A - MATRIZES DE ENERGIA DE TANABE-SUGANO PARA A</b>	
<b>CONFIGURAÇÃO <math>d^5</math> .....</b>	<b>55</b>

# INTRODUÇÃO

Avanços recentes nas pesquisas sobre materiais com largas bandas de absorção e emissão óptica apontam para um amplo número de aplicações tais como: a utilização como meio ativo de laser de estado sólido para medicina, metrologia, geração de pulsos curtos de luz, comunicações ópticas e radiação de excitação para geração de efeitos não-lineares em outros meios ativados opticamente e nanoeletrônica, entre outros [1]-[20]. Os espectros ópticos associados, tanto os de emissão luminescente quanto os de absorção, são largas bandas devido ao acoplamento entre transições eletrônicas e os fônons (modos de vibração) da rede. A extensão e a intensidade destas bandas tornam os materiais interessantes do ponto de vista tecnológico, pois permitem a sintonia do comprimento de onda de interesse. As técnicas de espectroscopia óptica mais utilizadas para a caracterização destes materiais são a fotoluminescência, excitação, absorção e espectroscopia fotoacústica (também chamada de espectroscopia fototérmica).

O objetivo desta dissertação foi utilizar as técnicas mencionadas, para o estudo de amostra cerâmica dopada com  $\text{Fe}^{3+}$ , que devem apresentar as propriedades descritas acima. A amostra cerâmica que pretendemos estudar é o  $\text{LiGaSiO}_4:\text{Fe}^{3+}$  (5%) por reação de estado sólido, a partir dos óxidos ultra-puros  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

No capítulo 1 apresentamos brevemente a teoria de campo cristalino, para o estudo do comportamento do íon livre quando imerso em um campo cristalino, e definimos os parâmetros de campo cristalino  $Dq$ , e de Racah B e C. Também fazemos uma breve análise das propriedades ópticas do íon  $\text{Fe}^{3+}$  e mostramos a resolução das matrizes de energia de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^5$ .

No Capítulo 2 fazemos uma análise das técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Estas são: a difração de raios X, que torna possível a determinação das fases presentes em amostras cristalinas sólidas, a espectroscopia fotoacústica, e de fotoluminescência, que permitem a análise das bandas de absorção e emissão do dopante, o cálculo dos parâmetros de energia do campo cristalino e da repulsão intereletrônica, caracterizando assim o sítio de ocupação e o tipo de ligação entre o íon impureza e os primeiros vizinhos.

O capítulo 3 apresenta os resultados experimentais. Inicialmente realizamos cálculos estequiométricos para a determinação da quantidade de cada composto participante da amostra. Para a verificação da formação dos compostos utilizamos a técnica de difração de raios X. Cada composto tem o seu difratograma específico registrado no JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies - International Centre for Diffraction Data), o que torna possível a identificação de todas as fases formadas no processo de síntese. O passo seguinte foi a obtenção do espectro fotoacústico, que é um gráfico da intensidade da luz absorvida pela amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente. Com as informações obtidas através do espectro de absorção fotoacústico conseguimos calcular o tempo de relaxação térmica ( $\tau$ ) e o tempo de difusão térmica ( $\tau_{\beta}$ ) da amostra, e verificar qual dos mecanismos de geração do sinal é o predominante neste composto. A seguir mostramos os resultados obtidos na espectroscopia de fotoluminescência, e a partir dos dados identificamos os níveis de energia envolvidos nas transições, obtivemos o tempo de vida das transições radiativas ( $\tau_R$ ), calculamos os parâmetros de campo cristalino e de repulsão intereletrônica e identificamos a simetria dos sítios de ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra.

Finalmente no capítulo 4 apresentamos as conclusões e as etapas futuras, onde pretendemos realizar a espectroscopia de fotoluminescência a baixas temperaturas e analisar os resultados obtidos.

# CAPÍTULO 1

## TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

O comportamento de um íon com camada eletrônica incompleta imerso em uma rede cristalina é um fenômeno de natureza muito complexa e pode ser tratado de várias formas. Podemos destacar, por exemplo, a teoria de campo ligante, a teoria do orbital molecular, a teoria de bandas e a teoria de campo cristalino. Neste trabalho utilizamos a teoria de campo cristalino para o estudo deste importante fenômeno. O campo cristalino é o potencial eletrostático criado no local de ocupação do íon com camada incompleta, pelos íons vizinhos com cargas opostas, chamados de ligantes.

O íon livre, quando imerso em um cristal sofre a ação do campo cristalino, que causa o desdobramento dos seus níveis de energia. Este desdobramento depende fortemente da simetria do campo. Neste modelo, consideramos o íon impureza de carga positiva, também chamado dopante, situado no centro do poliedro (rede cristalina), diretamente ligado aos íons vizinhos (negativamente carregados) posicionados nos vértices do poliedro. Esses íons são chamados de ligantes [21]. O tipo de íon ligante e as distâncias entre o dopante e os ligantes determinam a intensidade do campo cristalino.

### 1.1 Hamiltoniano do sistema íon-rede

Em cristais iônicos, os elétrons ocupam orbitais altamente localizados em torno dos íons, de maneira que cada elétron pode ser associado a um único íon. Porém, cada elétron sente a influência de outros elétrons (de natureza repulsiva) e de núcleos atômicos (de natureza atrativa). Levando estas influências em conta, podemos considerar que os elétrons dos íons individuais são sujeitos à ação de um campo

cristalino, ou seja, o íon está imerso em um campo externo de origem puramente eletrostática [22]. O estado do sistema físico formado pelo íon dopante ligado à rede cristalina é perfeitamente descrito pelo hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + H_{cc} \quad (1.1)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons na camada incompleta do íon dopante.

Neste hamiltoniano, (dentro do somatório) observamos a presença dos seguintes termos:

- O primeiro termo, que denota a energia cinética dos  $n$  elétrons;
- O segundo representa a interação coulombiana existente entre os  $n$  elétrons e o seu núcleo, onde  $r_i$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o núcleo;
- O terceiro se refere à repulsão coulombiana entre os elétrons da camada incompleta;
- O quarto termo representa o acoplamento spin-órbita.

A soma dos quatro termos acima é denominada hamiltoniano do íon livre (que não sofreu perturbação do campo cristalino). A interação do íon com a rede é dada pelo hamiltoniano de campo cristalino  $H_{cc}$ , definido por:

$$H_{cc} = eV(r, \theta, \phi) \quad (1.2)$$

Onde o potencial elétrico  $V$  possui simetria esférica.

Considerando um potencial cristalino de origem puramente eletrostática, podemos escrever o campo elétrico em termos do gradiente deste potencial. Como estamos levando em consideração que as cargas dos íons ligantes não penetram na região ocupada pelo íon dopante podemos escrever a Lei de Gauss na ausência de fontes como:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} V &= 0 \\ \nabla^2 V &= 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

A equação acima é a equação de Laplace na ausência de fontes de campo elétrico, e sua solução geral é dada por:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.4)$$

Onde as constantes  $A_l^m$  são obtidas pelas condições de distribuição espacial da carga e  $Y_l^m$  são os harmônicos esféricos normalizados.

Incluindo agora dentro do somatório o termo referente à contribuição do campo cristalino, o hamiltoniano fica:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\bar{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} + \xi(r_i) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i + eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \right] \quad (1.5)$$

Identificando as variáveis:

$m$  = massa do elétron de carga  $e$ ;

$Z$  = número atômico do íon dopante;

$|\bar{r}_i - \bar{r}_j|$  = distância média entre os elétrons  $i$  e  $j$ ;

$\bar{l}_i$  = momento angular orbital do  $i$ -ésimo elétron;

$\bar{s}_i$  = spin do  $i$ -ésimo elétron;

$\xi(r_i)$  = parâmetro de acoplamento spin-órbita do  $i$ -ésimo elétron

Em uma notação mais compacta, podemos escrever o hamiltoniano como:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{cc} \quad (1.6)$$

Onde :

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} \quad (1.6a)$$

$$H_{ee} = \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \quad (1.6b)$$



$$H_{LS} = \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.6c)$$

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (1.6d)$$

O campo cristalino  $H_{CC}$  pode receber certas denominações (fraco, médio, forte) de acordo com a sua intensidade quando comparado à  $H_{ee}$  e  $H_{LS}$  [21]:

- Caso (1) -  $H_{ee} > H_{LS} > H_{cc}$ : Campo cristalino fraco

Neste caso, o efeito do campo cristalino é mais fraco que as demais interações. Ele é característico dos lantanídeos ( $4f^n$ ) e dos actinídeos ( $5f^n$ ). Os desdobramentos do campo são da ordem de  $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

- Caso (2) -  $H_{ee} > H_{cc} > H_{LS}$ : Campo cristalino médio

O efeito do campo cristalino é menor que a interação eletrostática e maior que a interação spin-órbita. Característico dos metais de transição do grupo do ferro ( $3d^n$ ). Desdobramento do campo cristalino da ordem de  $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ .

- Caso (3) -  $H_{cc} > H_{ee} > H_{LS}$ : Campo cristalino forte

Neste caso, o efeito do campo cristalino é maior que o acoplamento spin-órbita e da mesma ordem que a interação eletrostática. É característico dos íons do grupo do paládio ( $4d^n$ ) e da platina ( $5d^n$ ). Desdobramento do campo cristalino acima de  $20000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 1.2 Parâmetros de campo cristalino $Dq$ , e de Racah B e C

A separação em energia dos termos do íon livre é ocasionada pela repulsão intereletrônica, pelo acoplamento spin-órbita e pelo campo cristalino.

Do hamiltoniano (equação 1.6) extraímos os parâmetros  $Dq$ , B, C e  $\xi$ , responsáveis por cada um dos tipos de interação no sistema.

$$\begin{array}{cccc}
 H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{cc} & & & (1.7) \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\
 B, C & \xi & Dq & 
 \end{array}$$

Os parâmetros B e C, chamados parâmetros de Racah, estão relacionados a separação dos termos do íon livre devido a repulsão coulombiana entre os elétrons. Portanto são uma medida da repulsão intereletrônica. É importante observar que o parâmetro de Racah B, ao fornecer o valor da energia de repulsão intereletrônica para o íon livre dá uma medida do tipo de ligação predominante entre o íon dopante e os ligantes. Quanto menor o valor de B na presença do campo cristalino em comparação ao íon livre, mais covalente o caráter da ligação dopante-ligante.

O parâmetro de acoplamento spin-órbita  $\xi$  considera desdobramentos adicionais dos níveis do íon livre em cristais, causado pela interação entre o momento orbital e o momento de spin do íon.

O parâmetro de campo cristalino, Dq, é responsável pelo desdobramento dos termos de energia do íon livre na presença de um campo cristalino. Este parâmetro depende da carga efetiva dos ligantes Q, do valor médio do raio orbital r e da distância íon-ligante R, de acordo com a equação [21].

$$Dq \propto \frac{Q \langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (1.8)$$

Observe que para cada elétron perdido o raio orbital diminui, e que quanto maior a distância íon-ligante (R), menor a intensidade do campo cristalino. A distribuição espacial dos íons ligantes em torno do íon dopante dita a simetria do campo cristalino. De uma forma geral, podemos considerar a simetria do campo cristalino como sendo cúbica. Entretanto, como a distribuição dos ligantes em volta do íon dopante pode apresentar distorções, estas são tratadas como potenciais de mais baixa simetria que perturbam o campo cúbico.

Numa aproximação de primeira ordem, podemos considerar dois tipos de sítios para ocupação pelo íon dopante:

- Sítios octaédricos, onde seis íons ligantes localizam-se em torno do íon impureza central, formando um octaedro (Figura 1.1a);

- Sítios tetraédricos, no qual quatro íons ligantes localizam-se em torno do íon formando um tetraedro (Figura 1.1b);

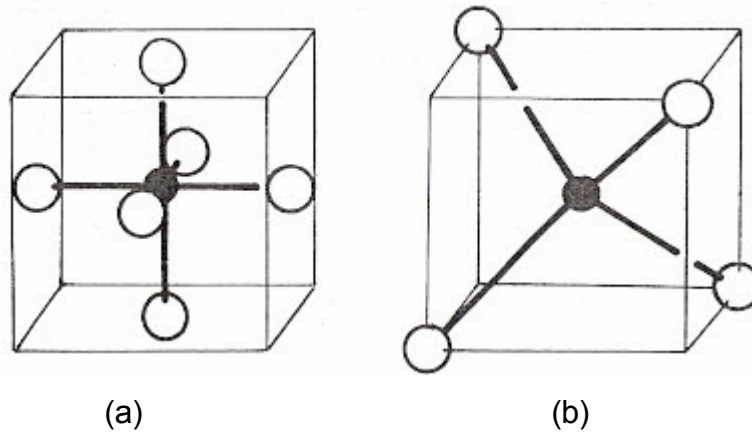


Figura 1.1: Estrutura do sítio octaédrico (a) e tetraédrico (b)

Fonte: IMBUSCH, G. F. *Energy levels and transitions metal ions in solids*. In: DI BARTOLO, *Luminescence of inorganic solids*. New York: Plenum 1978. p. 119

Os orbitais com configuração eletrônica 3d no íon livre, quando colocados em um campo cristalino octaédrico, desdobram-se em dois níveis de energia, um triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) e inferior ao nível original do íon livre por  $4 Dq$ , e um nível duplamente degenerado ( $e_g$ ), mais alto que o nível original por um fator de  $6 Dq$ . Esta diferença é verificada experimentalmente e está de acordo com o a teoria de Tanabe-Sugano para sistemas d. Em um campo cristalino de simetria tetraédrica, a situação se inverte: o nível triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) é superior ao nível original por  $4 Dq$  e o nível duplamente degenerado ( $e_g$ ) é inferior ao original por uma quantidade de  $6 Dq$ . A separação entre os níveis d desdobrados pelo campo de simetria cúbica é igual a  $10 Dq$ , onde  $Dq$  é o parâmetro de campo cristalino.

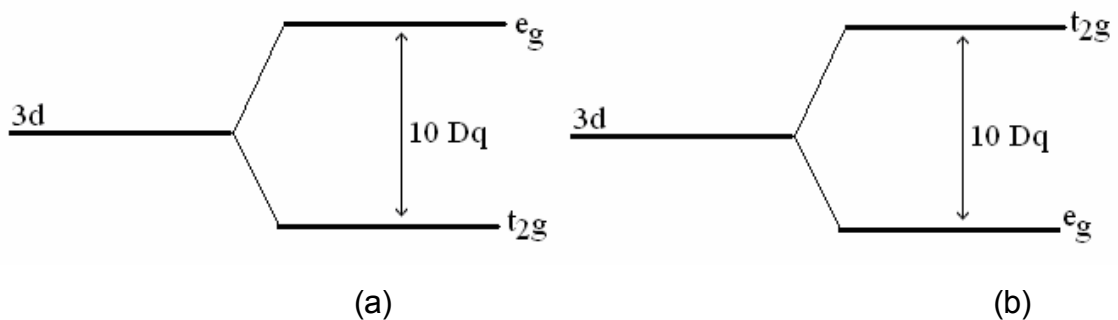


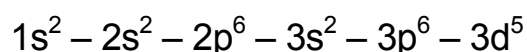
Figura 1.2: Desdobramento dos níveis de energia de um íon com configuração eletrônica 3d em um campo de simetria (a) octaédrica e (b) tetraédrica.

Os valores dos parâmetros Dq, B e C são determinados através dos espectros de absorção óptica e com a utilização das matrizes de Tanabe-Sugano [21] [22] [23] e representam as características essenciais da identificação do sítio de ocupação de um certo íon em um cristal e do caráter de sua ligação com os íons vizinhos.

### 1.3 Propriedades do íon Fe<sup>3+</sup>

Levando em consideração a teoria de campo cristalino, cada estado de valência do íon de metal de transição, em cada sítio de coordenação determinado, cria diferentes espectros ópticos com as bandas de absorção e emissão sofrendo deslocamentos em energia. A localização e o formato dessas bandas também possui relação com a natureza dos ligantes e as distorções dos sítios.

A configuração eletrônica do íon Fe<sup>3+</sup> é dada por:



Como podemos ver, ele possui 5 elétrons em seu orbital mais energético, 3d. Esta camada é incompleta (o número máximo de elétrons possível é 10) e sofrerá, portanto, os efeitos do campo cristalino. O íon Fe<sup>3+</sup> possui configuração d<sup>5</sup>, ou seja, existem cinco elétrons que podem ocupar os cinco orbitais d. Na figura 1.3 vemos uma representação dos orbitais d para o íon livre. Os orbitais e<sub>g</sub> são  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , com números quânticos orbitais l = -2 e 0, e os orbitais t<sub>2g</sub> são  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ , com l = -1, 1 e 2, respectivamente.

Os orbitais e<sub>g</sub> são mais energéticos por estarem dispostos sobre os eixos, diretamente posicionados em relação aos ligantes que ocupam os vértices do octaedro, enquanto os orbitais t<sub>2g</sub> são menos energéticos por sofrerem uma influência menor destes mesmos ligantes, posto que não estão diretamente posicionados. A Tabela 1 resume outras grandezas relevantes para os íons de configuração d<sup>5</sup>. O número quântico orbital é L = 0 (estado S), com cinco elétrons desemparelhados, com multiplicidade de spin 2S+1 = 6. O termo do estado fundamental para o íon livre é o <sup>6</sup>S.

Tabela 1: Estados de valência, configuração eletrônica e termos do íon  $\text{Fe}^{3+}$

Configuração eletrônica	$3d^5$
Elétrons $d^n$	5
Spin ( $S = n.1/2$ )	$5/2$
Multiplicidade $2S + 1$	6
Termo $^{2S+1}L$	$^6S$

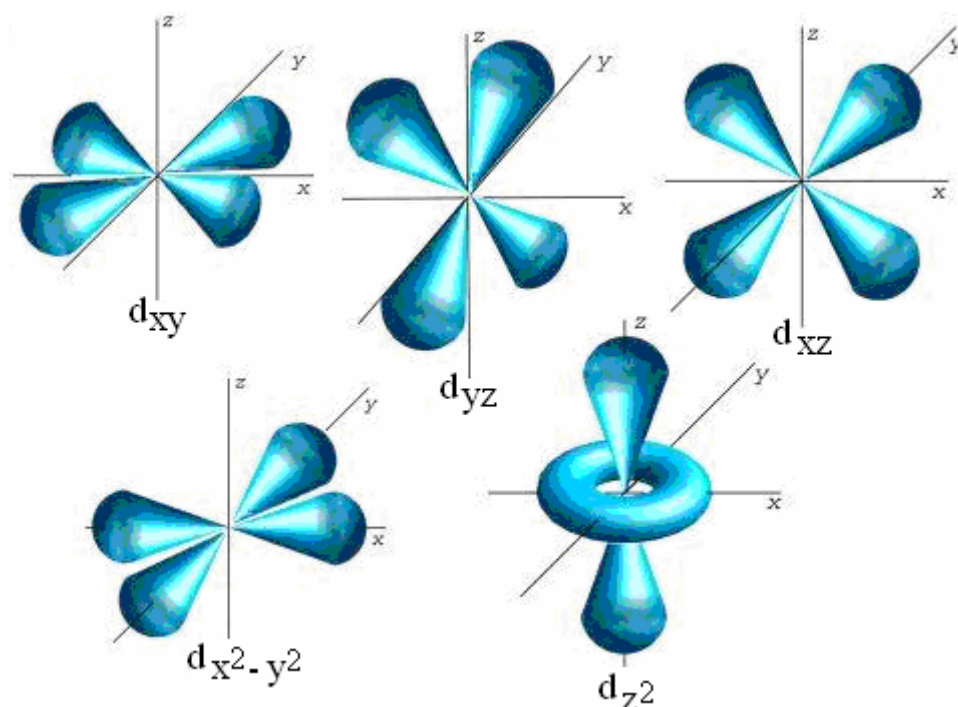


Figura 1.3: representação dos orbitais d.

Fonte: WIKIPEDIA. *Orbital atômico*. Disponível em:  
[http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:D\\_orbitale.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:D_orbitale.jpg).

Os desdobramentos dos termos de energia do íon livre pela ação do campo cristalino são mostrados nos diagramas de energia de Tanabe-Sugano [21] [23] [24]. Esses diagramas são gráficos que mostram o comportamento dos níveis de energia do íon em função da intensidade do campo cristalino, ou seja, a razão  $E/B$  em função do parâmetro  $10Dq$  (em unidades de  $Dq/B$ ). Na Figura 1.4 apresentamos o diagrama de Tanabe-Sugano para o  $\text{Fe}^{3+}$  (configuração  $d^5$ ).

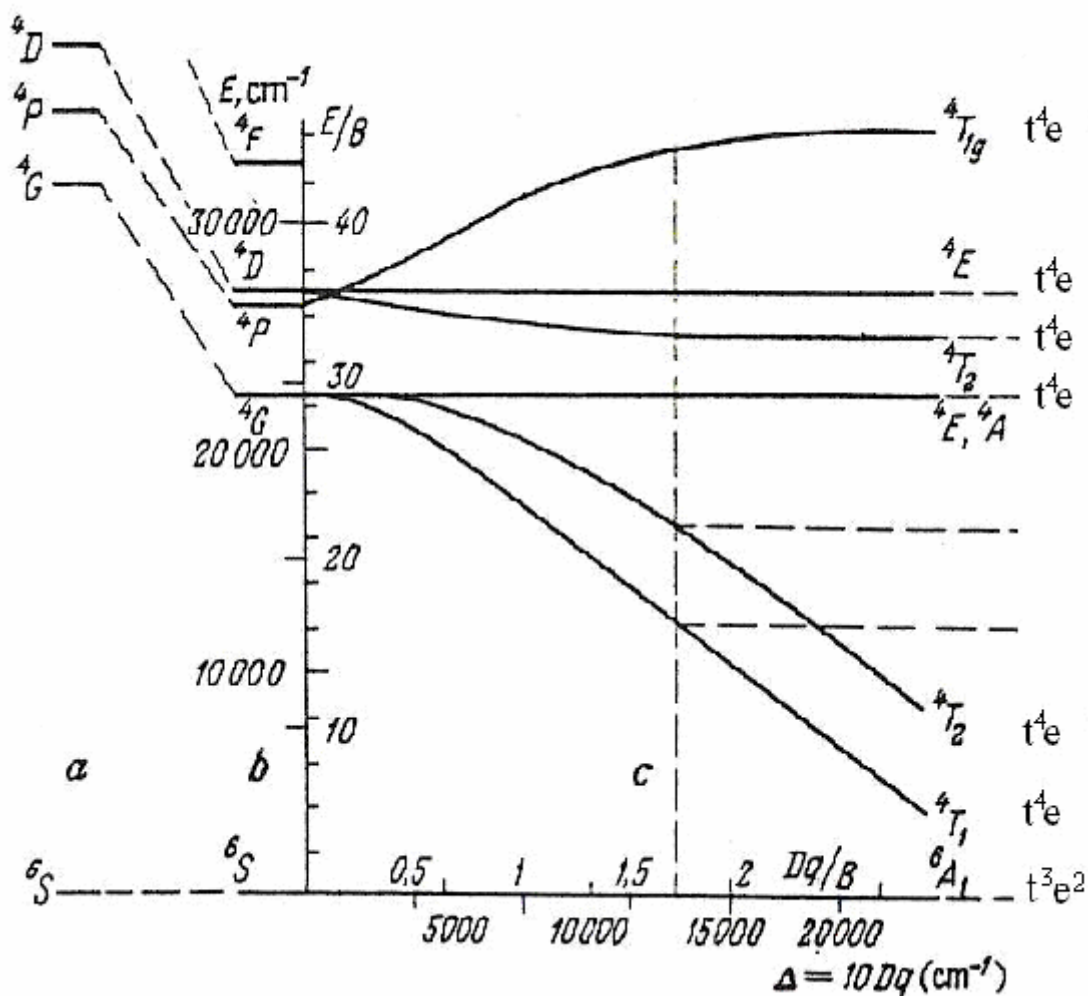


Figura 1.4: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^5$  [21].

Fonte: MARFUNIN, A. S. *Physics of minerals and inorganic materials: an introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. p. 219

Os estados S são estados não degenerados ( $2L+1 = 1$ ) e na presença do campo cristalino eles se transformam em estados  $A_1$ , conservando a multiplicidade do íon livre. Portanto estado fundamental do  $Fe^{3+}$  com o campo cristalino é o  ${}^6A_1$  ( ${}^6S$ ). Verificamos que os primeiros estados excitados são  ${}^4T_1({}^4G)$ ,  ${}^4T_2({}^4G)$ ,  ${}^4E + {}^4A_1({}^4G)$ ,  ${}^4T_2({}^4D)$ ,  ${}^4E({}^4D)$  e  ${}^4T_1({}^4P)$ . Para campos cristalinos de baixa intensidade a ordem em energia dos estados  ${}^4T_2({}^4D)$ ,  ${}^4E({}^4D)$  e  ${}^4T_1({}^4P)$  pode ser invertida, com este último estando abaixo dos outros dois. Todos os estados, exceto o  ${}^4E+{}^4A_1({}^4G)$  e o  ${}^4E({}^4D)$ , são fortemente dependentes do valor do parâmetro de campo cristalino.

Para esta configuração eletrônica, os valores de B, C e  $\Delta = 10Dq$  são obtidos a partir de transições entre o estado fundamental  ${}^6A_1$  e os níveis excitados utilizando as seguintes

equações , que são resoluções das matrizes de energia de Tanabe-Sugano (Anexo A) para a configuração  $d^5$  [21].

$${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G) = 10 B + 5 C \quad (1.9a)$$

$${}^4T_2 ({}^4D) = 13 B + 5 C \quad (1.9b)$$

$${}^4E ({}^4D) = 17 B + 5 C \quad (1.9c)$$

$${}^4T_1 ({}^4P) = 18 B + 7 C \quad (1.9d)$$

$${}^4T_1 ({}^4G) = -10 Dq + 10 B + 6 C - (26 B^2 / 10Dq) \quad (1.9e)$$

$${}^4T_2 ({}^4G) = -10 Dq + 18 B + 6 C - (26 B^2 / 10Dq) \quad (1.9f)$$

Os valores dos parâmetros de energia são determinados identificando-se no espectro de absorção a posição em energia de cada uma das transições e resolvendo-se então as equações acima. Nos capítulos seguintes o método será explicado com maiores detalhes.

# CAPÍTULO 2

## TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, faremos uma breve análise das técnicas experimentais utilizadas ao longo deste trabalho. Elas são a difração de raios X, a espectroscopia fotoacústica e a espectroscopia de fotoluminescência.

### 2.1 Difração de raios-X

A primeira técnica de análise utilizada foi a difração de raios X, pois o padrão de difração de raios X é único para cada substância. O método para determinação de fases presentes em amostras policristalinas sólidas, também conhecido como método do pó, é de grande utilidade, pois ele é capaz de fornecer informações sobre os compostos presentes na amostra em proporções de menos de 1 % de cada fase constituinte da amostra. O material policristalino é constituído de diferentes cristais pequenos (grãos), possuindo no interior da amostra orientações cristalográficas aleatórias. Já em um monocristal observamos um arranjo perfeito de átomos, arrumados de forma periódica e sem interrupções, com todas as células unitárias possuindo a mesma orientação cristalográfica [25].

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, este feixe será parcialmente refletido em cada um dos seus planos atômicos, onde o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência. Para que haja interferência construtiva entre dois raios vizinhos, a diferença de caminho óptico deve ser um múltiplo do comprimento de onda. Para um máximo de primeira ordem, a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2.1)$$



Onde  $d$  é a distância entre os planos atômicos na amostra,  $2d \sin \theta$  é a diferença de caminho entre os raios refletidos por planos vizinhos,  $\theta$  é o ângulo formado pelo raio incidente com os planos atômicos da amostra (ou ângulo de difração) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente [26].

As condições necessárias para a difração são [27]:

1. O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser próximo ao comprimento de onda da radiação incidente;
2. Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular

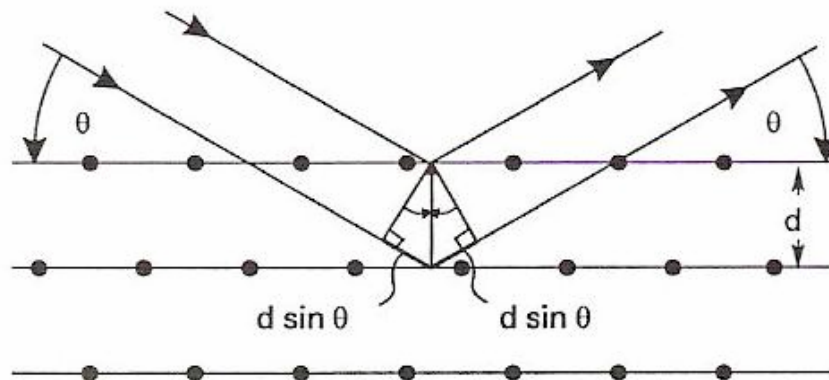


Figura 2.1: Difração de raios X.

Fonte: OLIVEIRA, I. S. JESUS, V.L.B. Introdução à Física do Estado Sólido. 1 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. p.328

Após a varredura, obtemos uma figura chamada difratograma. O difratograma é um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento. Com os valores dos ângulos de cada um dos máximos de intensidade e utilizando um programa de cálculo simples e a lei de Bragg, são determinadas as correspondentes distâncias interplanares  $d$ , que identificam a estrutura cristalográfica.

Com as intensidades das linhas de difração e comparação com os difratogramas padrão de cada amostra em particular, é possível realizar análise de amostras e identificar as fases presentes. As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios – X do CBPF. O equipamento utilizado para obtenção do difratograma consistiu em um difratômetro de pó X Pert Pro Panalytical equipado com tubo de cobre, fonte de 40kV e 40 mA, com comprimento de

onda emitido pelo aparelho  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Para cada ângulo de difração, devemos conhecer também a razão  $I = I_i/I_0$ , onde  $I_i$  é a intensidade da  $i$ -ésima linha de difração e  $I_0$  é a intensidade da linha mais intensa no espectro de difração. Para obter esta informação o detector permanece em cada posição durante 1 segundo percorrendo uma trajetória circular em passos de  $0,05^\circ$ , obtendo-se 1801 pontos no intervalo de varredura entre  $10$  e  $100^\circ$ . Os dados obtidos na difração de raios X são comparados com os da base JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies - International Centre for Diffraction Data) que possui os dados cristalográficos (ângulo de difração, distâncias interplanares e geometria do composto) de todas as substâncias analisadas até o momento. Então comparando os resultados com o da base JCPDS podemos identificar a fase (ou fases) presentes no composto preparado.

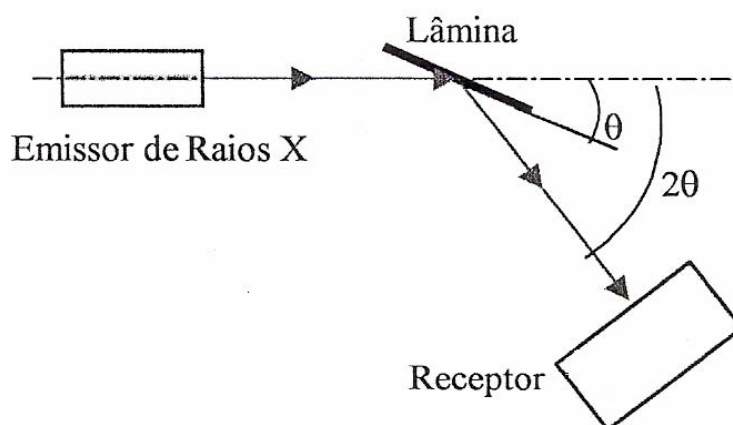


Figura 2.2: Esquema do equipamento utilizado para a difração de raios X.

## 2.2 Efeito fotoacústico

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica utilizada para análise e caracterização de materiais baseada no efeito fotoacústico, observado inicialmente por Alexander Graham Bell em 1880 [28]. Bell observou que um sinal acústico era criado quando um feixe de luz solar modulado mecanicamente em amplitude incidia sobre uma amostra sólida contida em uma célula transparente fechada. Ele concluiu então que a radiação absorvida dependia de características térmicas e ópticas particulares da

amostra e que esta radiação era responsável pela produção do sinal acústico, cuja amplitude variava com a intensidade da luz incidente.

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica não destrutiva muito útil para a obtenção dos espectros de absorção óptica de sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases, e é eficiente para o estudo de amostras opticamente opacas e espalhadoras de luz. O espectro de absorção fotoacústica possibilita um estudo detalhado das bandas de energia de determinado material, permitindo a atribuição das transições ópticas envolvidas, torna possível informar o estado de coordenação de determinado íon alojado em uma matriz e permite a caracterização e distinção dos centros absorvedores presentes em uma mesma matriz.

### 2.2.1 Efeito fotoacústico em sólidos

Vamos analisar como ocorre o efeito fotoacústico em materiais cerâmicos. Para esta análise, vamos nos basear no modelo teórico unidimensional do efeito fotoacústico em sólidos desenvolvido primeiramente por Rosencwaig e Gersho [28].

Considere o modelo unidimensional de uma célula fotoacústica como mostrado na Figura 2.3 abaixo. Ela se constitui de uma cápsula cilíndrica. Dentro dela encontra-se a amostra na forma de um disco ou um pó preso ao fundo da célula por um isolante térmico. A outra extremidade da cápsula é lacrada com uma lâmina de quartzo, transparente para a radiação incidente. No interior da célula, além da amostra, existe ar atmosférico ou outro gás que não absorva a radiação incidente, e um microfone para detectar as variações de pressão no interior do sistema.

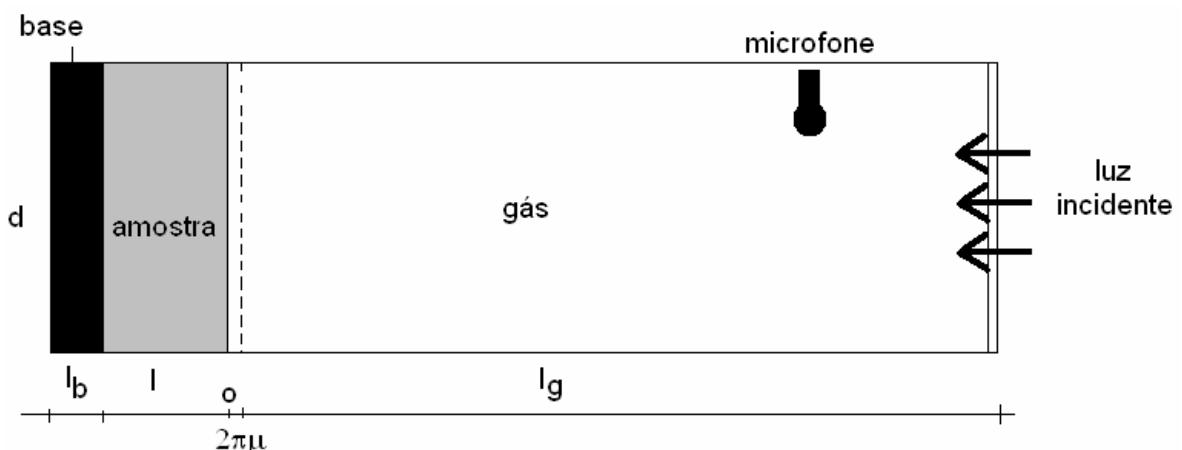


Figura 2.3: Modelo unidimensional da célula fotoacústica de acordo com Rosencwaig e Gersho.

Na figura, são definidos:

$l_g$  – comprimento da coluna de gás;

$\mu$  - comprimento de difusão térmica do gás

$l$  – espessura da amostra;

$d$  – diâmetro da célula fotoacústica

$l_b$  – espessura da base da célula fotoacústica;

O comprimento de difusão térmica  $\mu$  é a distância a partir da superfície da amostra, no gás, onde a amplitude da oscilação térmica transmitida ao gás decai a aproximadamente 1/3 da amplitude na superfície amostra-gás [29].

O sinal fotoacústico pode ser gerado na amostra através de três mecanismos básicos [29] [30]: a difusão térmica, o efeito termoelástico e a expansão térmica, descritos brevemente a seguir:

#### a) Difusão térmica

Neste mecanismo, a amostra recebe radiação modulada e a absorve, convertendo-a internamente em energia térmica, como podemos ver na Figura 2.4. A energia se difunde pela amostra até a superfície em contato com o gás presente na célula. Este calor se transfere para o gás e apenas uma fina camada de gás localizado nas vizinhanças da amostra irá responder termicamente às variações de temperatura da amostra, sofrendo uma expansão e comprimindo o restante do gás na célula. A fina camada de gás atuará como um pistão acústico, sofrendo um processo cíclico de expansão e contração, gerando assim o sinal fotoacústico. Neste processo a amplitude do sinal depende da intensidade da radiação incidente que foi absorvida pela amostra e de suas propriedades características, como a condutividade térmica, densidade e calor específico. Quando este processo é o predominante na amostra, a intensidade do sinal é proporcional a  $f^{-1,5}$ , onde  $f$  é a frequência de modulação da radiação incidente.

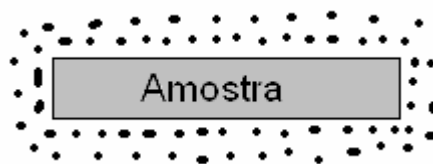


Figura 2.4: Mecanismo de difusão térmica.

Fonte: NAKAMURA, O. *O que é a fotoacústica?* Disponível em:

<http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html>

## b) Efeito termoelástico

Neste processo a geração de calor não é uniforme, pois surge um gradiente de temperatura dentro da amostra, perpendicular à face de maior dimensão. A cessão de energia térmica da amostra para o gás depende do coeficiente de expansão térmica do material estudado. A diferença de temperatura ocasiona uma dilatação térmica não homogênea nos diversos planos da amostra, criando uma vibração na direção perpendicular ao plano da amostra, resultando no sinal fotoacústico, de acordo com a Figura 2.5. Quando o efeito termoelástico é o mecanismo de geração do sinal dominante na amostra, a dependência do sinal com a frequência de modulação exibe uma dependência proporcional a  $f^{1,5}$  para baixas frequências (abaixo de 100 Hz) e  $f^{1,0}$  para altas frequências.

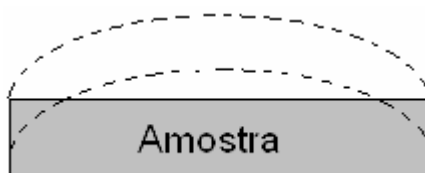


Figura 2.5: Mecanismo do efeito termoelástico.

Fonte: NAKAMURA, O. *O que é a fotoacústica?* Disponível em:

<http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html>.

## c) Expansão térmica

A radiação é absorvida pela amostra que a converte internamente em energia térmica, ocasionando um processo de expansão (Figura 2.6). Ao se expandir periodicamente, a amostra submete o gás no interior da célula a uma variação de pressão que é captado pelo microfone e gera o sinal fotoacústico.

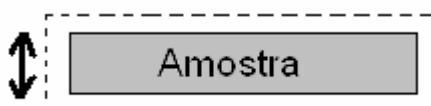


Figura 2.6: Mecanismo de expansão térmica.

Fonte: NAKAMURA, O. *O que é a fotoacústica?* Disponível em:

<http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html>.

O sinal neste caso é proporcional à temperatura média da amostra. Quando este processo é o predominante na amostra, a intensidade do sinal é proporcional a  $f^{1,0}$ .

Com medidas de amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da onda podemos identificar qual dos processos é predominante para a sua geração. Ao incidir luz modulada sobre uma amostra sólida, alguns destes processos podem ocorrer simultaneamente. Porém, dependendo de suas propriedades térmicas e ópticas, um desses mecanismos predominará sobre os demais. O mecanismo de expansão térmica geralmente predomina na geração do sinal em amostras cerâmicas dopadas com metais de transição.

A célula fotoacústica utilizada tem a forma de um tubo cilíndrico de seção reta uniforme. Com a expansão térmica periódica da amostra, ela irá atuar como uma espécie de pistão acústico, as ondas de pressão geradas na célula então têm a forma de ondas planas. A expressão para a intensidade do sinal fotoacústico quando o mecanismo de expansão térmica é o predominante na amostra é escrito como [31]:

$$|\delta P| = \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_t \beta l_s \alpha_s}{l_g k_s \omega \left[ (1 - \beta \mu_s / 2)^2 + (\beta \mu_s / 2)^2 \right]^{1/2} \left[ 1 + (\omega \tau)^2 \right]^{1/2}} \quad (2.2)$$

Onde definimos:

- $\gamma$ : razão entre os calores específicos do ar ( $\gamma = c_p/c_v$ );
- $P_0$ : pressão ambiente;
- $I_0$ : intensidade da luz incidente;
- $\alpha_t$ : coeficiente de expansão térmica da amostra;
- $l_s$ : comprimento da amostra;
- $\beta$ : coeficiente de absorção óptica da amostra;
- $\alpha_s$ : difusividade térmica da amostra;
- $l_g$ : comprimento da coluna de gás;
- $k_s$ : condutividade térmica da amostra;
- $\omega = 2\pi f$ , onde  $f$  é a frequência de modulação da radiação incidente;
- $\mu_s$ : comprimento de difusão térmica da amostra
- $\tau$ : tempo de relaxação não radiativa para a amostra em estudo.

Da expressão para o ângulo de fase do sinal fotoacústico [31], podemos extrair os valores de  $\tau$  (tempo de relaxação térmica) e  $\tau_\beta$  (tempo de difusão térmica):

$$\varphi = -\varphi_0 - \operatorname{tg}^{-1}(\omega\tau) - \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{2\omega\tau\beta - 1}}\right) \quad (2.3)$$

Onde  $\varphi_0$  é a diferença de fase inserida na luz de excitação pelo sistema experimental. Quando consideramos a absorção de luz com a consequente emissão de calor pela amostra, esta diferença de fase é  $\varphi$ .

Note da equação (2.2) que o sinal fotoacústico depende do inverso da frequência de modulação para amostras cujo mecanismo de expansão térmica é o predominante na geração do sinal fotoacústico. A equação (2.3) será utilizada no capítulo 3, na obtenção das constantes de tempo do sistema.

### 2.2.2 Medidas de espectroscopia fotoacústica

As medidas de fotoacústica foram realizadas com uma fonte de luz policromática (lâmpada de xenônio de 1 kW, Osram) modulada em amplitude por um modulador eletromecânico (Stanford Research System, modelo SR540), que envia um sinal de referência para o amplificador síncrono (*lock-in*, Stanford Research System, modelo SR530). Esta luz passa pelo monocromador (Sciencetech, modelo 9010) que separa a luz branca em suas diversas componentes, obtendo-se luz monocromática. A luz atinge então a amostra, gerando o sinal fotoacústico que é captado por um microfone de eletreto, no interior da célula fotoacústica. Este sinal é enviado para o amplificador, que amplifica e retifica as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência, eliminando sinais espúrios. A seguir o sinal é enviado para um microcomputador onde é processado e analisado (Figura 2.7).

O espectro fotoacústico é um gráfico da intensidade do sinal em função do comprimento de onda que atinge a amostra. A partir dos espectros fotoacústicos e com base na teoria do campo cristalino e com as matrizes de energia de Tanabe-Sugano, identificamos os níveis de energia envolvidos nos processos de absorção e calculamos parâmetros de energia do campo cristalino  $Dq$  e os parâmetros de Racah,  $B$  e  $C$ , que definem a repulsão intereletrônica e o caráter covalente da ligação do íon impureza no sítio de ocupação na rede cristalina.

Com o espectro fotoacústico podemos, também, observar e analisar bandas de absorção fracas, que são difíceis de serem observadas através de outros métodos.

Quando toda a energia absorvida é convertida em calor pela amostra, o espectro fotoacústico corresponde à absorção óptica da amostra. Logo, o espectro fotoacústico pode ser interpretado com um espectro de absorção óptica da amostra analisada.

Também foram realizadas medidas do tempo de relaxação térmica (tempo de vida não radiativo) e tempo de difusão térmica. O tempo de relaxação térmica ( $\tau$ ) é o intervalo de tempo entre a absorção da energia incidente e a geração de calor na rede [29]. Já o tempo de difusão ( $\tau_\beta$ ) corresponde ao tempo de difusão térmica para uma profundidade  $l_\beta$  no interior da amostra, onde  $l_\beta$  pode ser definido como a distância percorrida pela radiação incidente, a partir da superfície da amostra, onde a intensidade da radiação cai a um fator de aproximadamente  $1/e$  ( $e \sim 2,71$ ) da intensidade inicial [29].

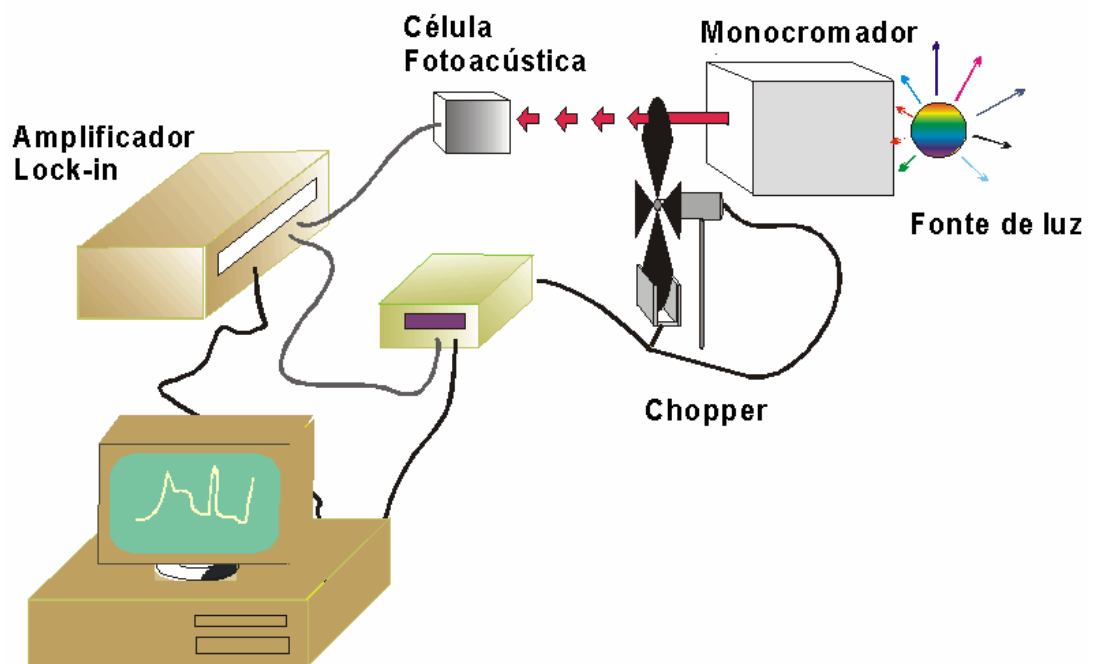


Figura 2.7: Esquema experimental utilizado para as medidas fotoacústicas.

Fonte: NAKAMURA, O. *O que é a fotoacústica?* Disponível em:

<http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html>.

Realizamos medidas do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da radiação incidente. Essa medida é feita fixando-se o comprimento de onda correspondente ao baricentro da banda de absorção e variando-se a frequência de modulação (dentro de um certo intervalo). Em seguida, registramos a amplitude do sinal e o ângulo de fase do sinal fotoacústico para cada frequência analisada.



As medidas de espectroscopia fotoacústica foram realizadas no Laboratório de Fotoacústica do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

## **2.3 Fotoluminescência em sólidos**

Luminescência é o fenômeno que ocorre quando uma substância absorve energia e em seguida emite radiação com um comprimento de onda diferente do absorvido.

Se a fonte excitadora da substância são fótons, a luminescência é chamada de fotoluminescência; se a fonte for um campo elétrico, então é chamada de eletroluminescência; já se a fonte de excitação for baseada em energia térmica, dizemos que acarretará em um processo de termoluminescência; e se a luminescência for originada por reações químicas, será chamada de quimiluminescência.

Neste trabalho faremos um estudo do fenômeno da fotoluminescência em amostras sólidas, que pode dar informações sobre as características cristalográficas dos compostos estudados, ocupação dos níveis eletrônicos e transições vibrônicas, entre outros.

### **2.3.1 Mecanismos de absorção e emissão**

Quando radiação eletromagnética incide em uma amostra, ela pode absorver uma parte da energia, transferindo-a para átomos, moléculas e íons que formam a amostra, convertendo-a em energia interna. O processo de absorção leva as partículas do seu estado fundamental, para estados ditos excitados, de maior energia. O tempo de vida de um material excitado por absorção da radiação depende de mecanismos de relaxação que promovem o retorno do átomo, íon ou molécula dos estados excitados para o estado fundamental. Após um tempo, esta energia é liberada pelo centro absorvedor através de dois mecanismos básicos: na forma de emissão (transição) radiativa ou emissão (transição) não radiativa. A figura 2.8 ilustra os diferentes tipos de transição que podem ocorrer quando um material absorve radiação eletromagnética.

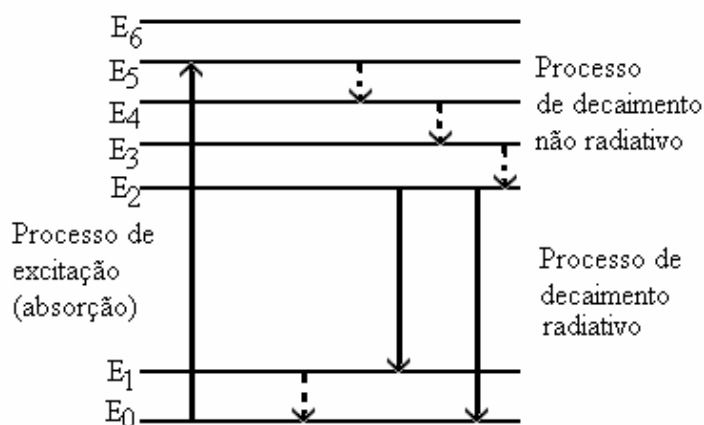


Figura 2.8: Níveis de energia mostrando os processos de excitação, transição radiativa e não radiativa

A emissão radiativa ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e após algum tempo re-emite esta radiação, também de natureza eletromagnética. Essa emissão é chamada luminescência.

Já o processo de emissão não-radiativa acontece quando um sistema absorve radiação e após algum tempo emite esta radiação na forma de energia térmica, gerando calor.

### 2.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (veja o esquema experimental na Figura 2.9) foram realizadas com um laser de  $\text{Ar}^+$  (Ion Laser Technology, modelo 5400-220-00) de emissão contínua como fonte de excitação da amostra. A luz é modulada em amplitude por um modulador eletromecânico PAR 191, que envia um sinal de referência para o *lock-in* EGG 5209. A emissão da amostra é direcionada para o espectrômetro MacPherson modelo 2061, que faz a varredura na região do visível e do infravermelho próximo. O sinal é detectado com uma fotomultiplicadora RCA 31034 acoplada à saída do espectrômetro e enviado para o amplificador, que amplifica e retifica as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência. A seguir o sinal é enviado para um microcomputador onde é processado e analisado. Todos os espectros foram corrigidos pela resposta do sistema experimental. O espectro de fotoluminescência da amostra é um gráfico da intensidade do sinal emitido pela amostra em função do comprimento de onda da luminescência. As

medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Óptica dos Sólidos do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

O espectro de fotoluminescência pode, contudo, apresentar transições atribuídas a diferentes centros, e as emissões correspondentes a cada centro podem se sobrepor. Para determinar a existência de diferentes centros de luminescência, as medidas de tempo de decaimento se tornam de extrema importância.

Transições que possuem diferentes tempos de vida apontam para a possibilidade de diferentes centros luminescentes presentes na amostra. Esse comportamento acontece pelo fato de que a luminescência em um íon de metal de transição costuma ter origem a partir de um único estado excitado, e todas as transições originadas deste estado terão o mesmo tempo de vida. Logo, tempos de vida diferentes indicam diferentes estados excitados, que indicam diferentes tipos de centros de luminescência [32].

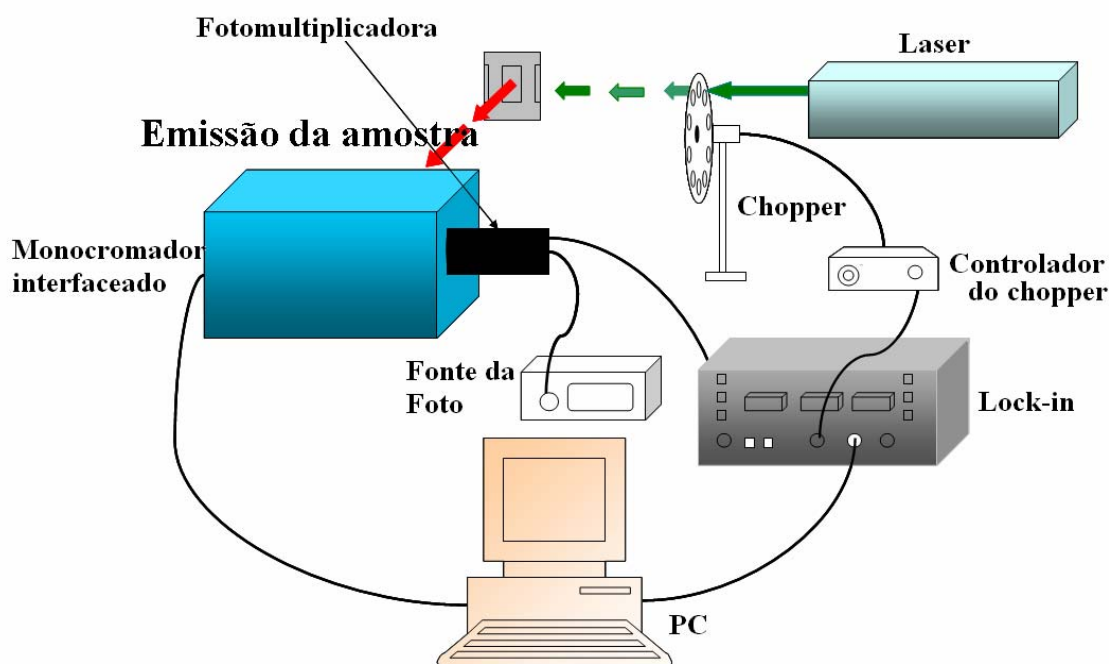


Figura 2.9: Esquema experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência

Para obtenção do tempo de vida das transições radiativas, utilizamos o método de deslocamento de fase [29], que consiste em fixar o comprimento de onda que corresponde ao baricentro da banda de luminescência no espectrômetro. Verificamos no amplificador *lock-in* sensível a fase, o ângulo de fase ( $\varphi'$ ) que maximiza o sinal da amostra. Em seguida, mudamos a posição da rede de difração do espectrômetro para incidir na fotomultiplicadora a luz que é espalhada pela amostra. No *lock-in*, determinamos o ângulo de fase ( $\varphi_0$ ) que maximize o sinal oriundo do espalhamento (luz espalhada). Esse ângulo corresponde a um tempo de decaimento radiativo nulo. Com o valor dos ângulos de fase ( $\varphi'$  e  $\varphi_0$ ) e a frequência de modulação em amplitude da luz de excitação ( $\nu$ ), podemos então determinar o tempo de vida  $\tau$  do decaimento radiativo (tempo de vida do estado luminescente), através da equação:

$$\tau = \frac{\text{tg}(\varphi' - \varphi_0)}{2\pi\nu} \quad (2.4)$$

Este método é de grande utilidade na separação de bandas de luminescência que apareçam sobrepostas no espectro, com tempos de vida diferentes. Este fenômeno pode ocorrer em situações onde a amostra sofre contaminação por uma impureza espúria ou pela existência de sítios com diferentes simetrias para a possível ocupação do íon emissor.

As medidas de tempo de vida também podem melhorar a seletividade dos métodos de luminescência porque torna possível o estudo de amostras que contenham mais de duas espécies luminescentes [27].

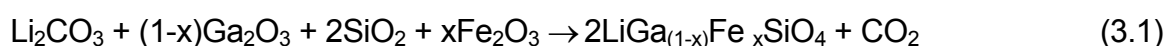
# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos as medidas realizadas para a amostra cerâmica dopada com  $\text{Fe}^{3+}$ . Iniciaremos este capítulo apresentando o método de preparação da amostra. Em seguida apresentaremos as técnicas utilizadas para a análise da amostra: difração de raios X, para determinação das fases formadas, a espectroscopia fotoacústica para identificação dos níveis envolvidos no processo de absorção e a espectroscopia de fotoluminescência para obtenção dos níveis de energia envolvidos na emissão radiativa e os tempos de decaimento destas emissões.

### 3.1 Preparação da amostra

Inicialmente foram realizados cálculos para a preparação do composto  $\text{LiGaSiO}_4$  estequiométrico. A amostra foi preparada a partir dos óxidos ultrapuros  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A quantidade de cada componente foi calculada para que obtivéssemos dois gramas de composto, com 5% de  $\text{Fe}^{3+}$ . A equação utilizada foi:



Onde x nesta equação vale 0,05. As massas dos óxidos ultra-puros utilizadas foram:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 = 0,5396 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0474 \text{ g}$$

$$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 = 1,0580 \text{ g}$$

$$\text{SiO}_2 = 0,3576 \text{ g}$$

O método aqui apresentado foi escolhido de acordo com o diagrama de fases de soluções sólidas contendo o  $\text{LiGaSiO}_4$  [33] [34]. Os óxidos foram misturados mecanicamente em um gral de ágata com pistilo, durante 7 horas. A amostra foi prensada em prensa hidráulica na forma de pequenas pastilhas circulares com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, sob duas toneladas. Para o tratamento térmico as pastilhas foram colocadas em cadinhos de alumina e postas em um forno elétrico a pressão ambiente, em um primeiro estágio por 24 horas a  $800^\circ\text{C}$ . O forno foi então desligado e retornou à temperatura ambiente por inércia.

As amostras foram retiradas do forno, pulverizadas no gral de ágata até estarem na forma de um pó bem fino, novamente pastilhadas sob duas toneladas e recolocadas no forno, a  $1000^\circ\text{C}$  durante 72 horas. Ao término deste intervalo de tempo o forno foi desligado e a amostra sofreu o resfriamento pela inércia do forno. Nas figuras 3.1 e 3.2 observamos as curvas de aquecimento e resfriamento da amostra em função do tempo durante a segunda etapa do tratamento.

O grande problema enfrentado no estudo dos compostos óxidos é a sua obtenção. A qualidade da reação de estado sólido em misturas estequiométricas dependerá de grandezas tais como a temperatura do meio, o tempo do tratamento térmico e a evolução temporal da temperatura, o gradiente de temperatura dentro do forno, a energia de ativação da reação, o tamanho das partículas componentes e a estrutura cristalina dos reagentes. Dependendo da composição e do tratamento térmico, o produto final pode possuir várias fases cristalinas. Verificaremos a seguir que o composto pretendido não foi formado como fase pura.

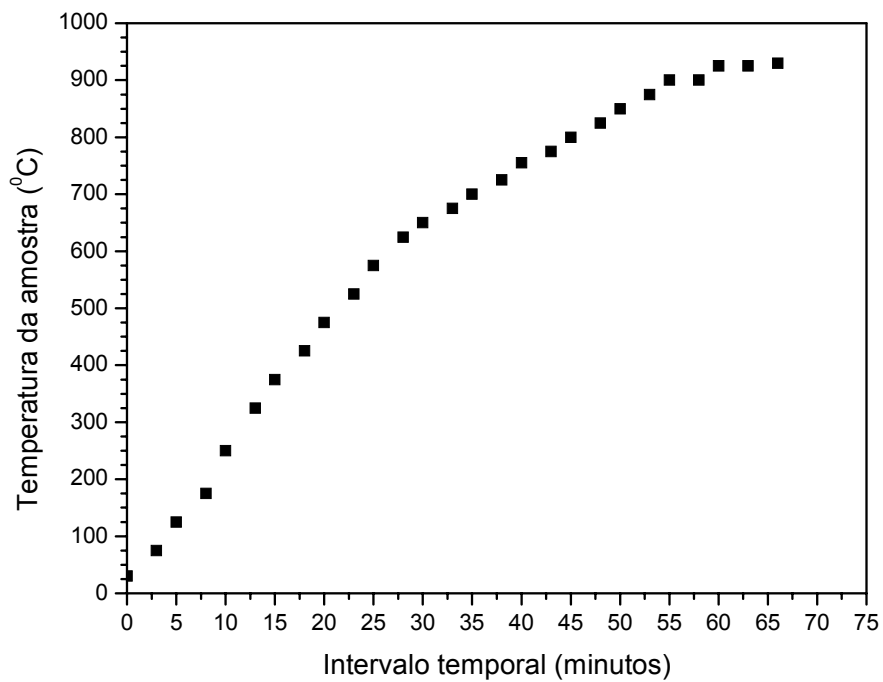


Figura 3.1: Curva de aquecimento da amostra

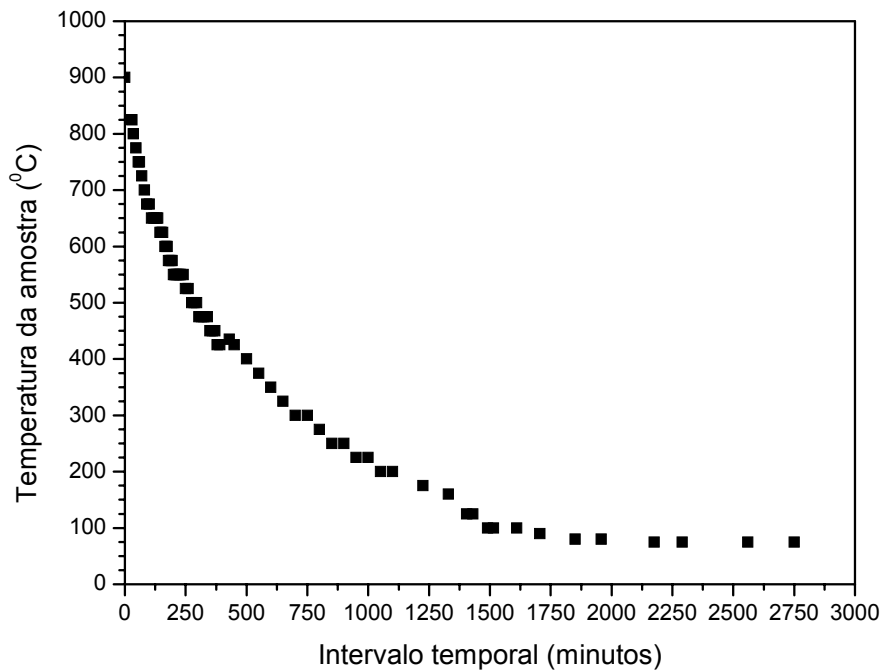


Figura 3.2: Curva de resfriamento da amostra.

## 3.2 Difração de raios X

Após o tratamento térmico, uma das pastilhas foi novamente pulverizada para a difração de raios X. Com os valores calculados para as distâncias interplanares ( $d$ ) e partindo da hipótese que uma família de compostos poderia ser formada a partir dos óxidos primários, identificamos três fases:  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub>, LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> e  $\delta$ -Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. O difratograma da amostra é exibido na Figura 3.3.

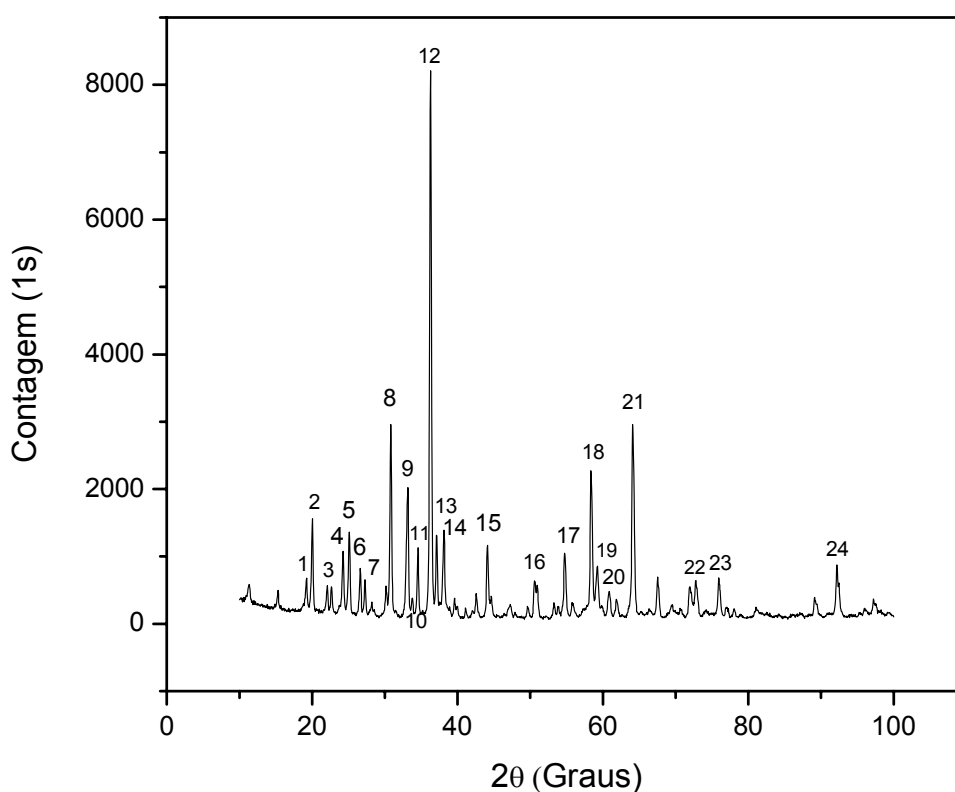


Figura 3.3: Difratograma de raios X da amostra policristalina.

Na Tabela 2 relacionamos as linhas de difração mais intensas identificadas, obtidas nas medidas da amostra, e as distâncias interplanares  $d$ . Os valores são comparados com a base JCPDS [35] [36] e com dados da literatura [33] [34].

Inicialmente pretendia-se a formação do composto LiGaSiO<sub>4</sub>. Foram realizados inúmeros processos e em todos houve a formação da mistura  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub> - LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> -  $\delta$ -Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. O silicato de lítio gálio,  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub> tem uma estrutura ordenada pertencente ao grupo espacial com simetria tetragonal, com parâmetros de célula



unitária  $a = b = 5,196 \text{ \AA}$  e  $c = 6,186 \text{ \AA}$  isoestrutural ao  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , no qual todos os cátions são coordenados tetraedricamente [33].

Tabela 2: Linhas de difração obtidas para a amostra dopada com  $\text{Fe}^{3+}$  (5%)

Amostra			$\text{LiGa}_5\text{O}_8$		$\delta\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$		$\alpha\text{-LiGaSiO}_4$	
$2\theta$ / (linha)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)
19,25 (01)	8,23587	4,606967			20	4,697		
20,05 (02)	19,00585	4,424916			85	4,495		
22,65 (03)	6,72515	3,922515					80	3,966
24,25 (04)	13,10916	3,667211	17	3,669			15	3,666
25,10 (05)	16,59357	3,544915			40	3,651		
26,60 (06)	10,03899	3,348319	13	3,349	30	3,330		
27,25 (07)	7,98002	3,269909					30	3,132
30,80 (08)	36,0502	2,90063	41	2,900				
33,15 (09)	24,67105	2,700177			100	2,704		
33,75 (10)	4,67836	2,653533					75	2,647
34,55 (11)	13,75487	2,5939	5	2,594			100	2,590
36,30 (12)	100	2,472763	100	2,473				
37,10 (13)	16,05751	2,421258			60	2,394		
38,10 (14)	16,94688	2,359976	8	2,368	25	2,367		
44,15 (15)	14,1691	2,049598	13	2,051				
50,95 (16)	6,95663	1,790861	3	1,790				
54,75 (17)	12,7924	1,675205	10	1,674				
58,35 (18)	27,71686	1,58013	23	1,579				
59,25 (19)	10,45322	1,558258			40	1,560		
61,85 (20)	4,44688	1,498845					30	1,507
64,10 (21)	36,0502	1,451553	23	1,450			5	1,453
72,80 (22)	7,85819	1,298038	2	1,297			5	1,296
75,90 (23)	8,29678	1,252542	5	1,251				
92,15 (24)	10,52632	1,069464	5	1,068				

O  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  pertence a uma classe de materiais de fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$  chamados de espinéis, nos quais existem duas posições para os cátions  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{3+}$ . A célula unitária pertence ao grupo cúbico espacial  $O_h^7 (Fd3m)$  com parâmetro de rede igual a  $8,221 \text{ \AA}$  e contém 32 oxigênios com 96 interstícios, onde 32 destes são octaédricos (íons  $\text{B}^{3+}$ ) e os outros 64 são tetraédricos (íons  $\text{A}^{2+}$ ), com 8 metais divalentes e 16 metais trivalentes. No espinel invertido, os sítios tetraédricos são ocupados por cátions B e os sítios octaédricos são aleatoriamente ocupados por cátions  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{3+}$  [37]. A estrutura do composto  $\delta\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$  ainda não foi completamente determinada, estando disponíveis atualmente apenas os dados de difração de raios X, que serviram como base de nossa análise [33].

Nas três fases formadas existem os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ . Os raios iônicos do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Ga}^{3+}$  são respectivamente 0,64 Å e 0,62 Å, enquanto o  $\text{Li}^+$  tem raio iônico de 0,68 Å e o raio do  $\text{Si}^{4+}$  é igual a 0,42 Å. Pelos valores dos raios, seria mais provável a ocupação substitucional do  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio do  $\text{Ga}^{3+}$  ou do  $\text{Li}^+$ , pois como o raio iônico do  $\text{Si}^{4+}$  é 66 % menor do que o do  $\text{Fe}^{3+}$ , esta ocupação causaria uma grande desarrumação na rede hospedeira. Além disso, o mais importante requisito para reações entre óxidos é que o íon dopante tenha a valência igual àquela do íon que será substituído. Neste caso, é pouco provável que o  $\text{Fe}^{3+}$  substitua os íons de  $\text{Li}^+$  ou de  $\text{Si}^{4+}$ . Por isso acreditamos que a substituição mais conveniente seja a de íons de  $\text{Ga}^{3+}$  por íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em todas as três fases.

### 3.3 Espectroscopia fotoacústica

Com o objetivo de determinar a simetria dos sítios de ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$ , e os níveis de energia envolvidos nas transições ópticas, realizamos a espectroscopia fotoacústica da amostra. Na Figura 3.4, exibimos o espectro fotoacústico. Para a obtenção deste espectro, fizemos uma varredura de comprimento de onda da radiação de excitação na faixa de 350 a 700 nm, com intervalo de 1 nm, utilizando uma fenda de 3 mm e um “chopper” com frequência de modulação de amplitude da onda de 20 Hz. Utilizamos a frequência de 20 Hz porque é a que fornece um sinal mais intenso, propício para a realização das medidas. O gráfico apresentado na figura mostra os valores médios após 20 varreduras do sinal obtido para cada comprimento de onda. Podemos observar que as bandas são largas e apresentam diversas estruturas, indicando a ocorrência de uma superposição das transições de absorção das fases presentes na amostra. Apesar disto, o espectro apresenta de modo inequívoco o formato característico de transições do  $\text{Fe}^{3+}$ . Tentamos ajustar no espectro fototérmico as transições de energia possíveis para a mistura de fases e utilizamos um programa computacional para resolver as matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^5$  (equações 1.9).

As posições das transições de energia foram ajustadas dentro das bandas observadas no espectro, comparadas com dados da literatura [38]-[44], com os parâmetros de campo cristalino  $Dq$  e de Racah,  $B$  e  $C$  sendo extraídos no ajuste. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 3. A posição das bandas mostrada

na tabela refere-se à localização do baricentro de cada uma das gaussianas obtidas através de um ajuste feito no espectro. Os valores de ajuste vistos na tabela são obtidos através de um programa computacional. O procedimento é realizado da seguinte maneira: no programa, entramos com os valores dos comprimentos de onda (posição) e a partir destes valores o programa calcula os parâmetros  $Dq$ ,  $B$  e  $C$  de acordo com as matrizes de energia de Tanabe-Sugano. Porém o programa fornece 4 valores de  $Dq$ . Então ajustamos os valores de entrada (comprimentos de onda) de forma que os 4 valores de  $Dq$  convergem. Os valores de comprimento de onda que fazem os valores de  $Dq$  convergir são os valores ajustados (ajuste) vistos na tabela.

Devido ao fato das bandas observadas serem largas, torna-se impossível determinar com exatidão a posição de cada uma das transições. Entretanto, o processo adotado para determinação das posições de cada transição apesar de conter um erro associado, já é consagrado na literatura [31] [41] [45] [46].

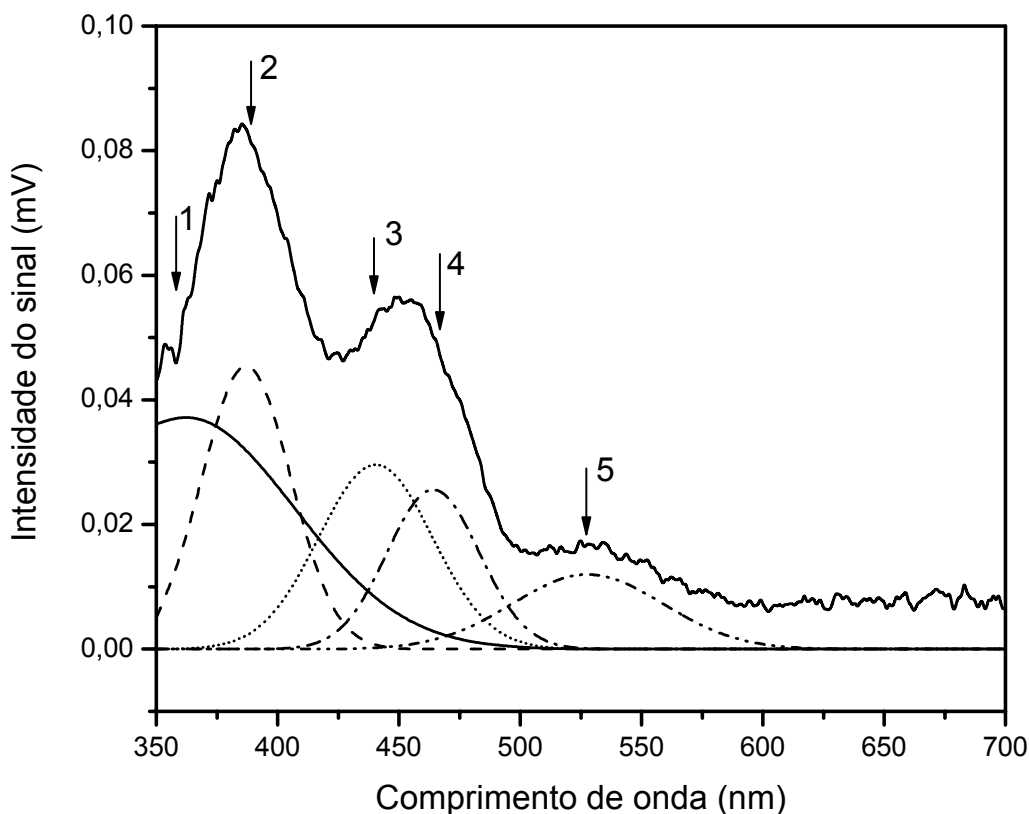


Figura 3.4: Espectro fotoacústico da amostra na temperatura ambiente.

Os resultados obtidos para os valores dos parâmetros de energia de campo cristalino,  $Dq = 805 \text{ cm}^{-1}$  e de Racah,  $B = 656 \text{ cm}^{-1}$  e  $C = 2820 \text{ cm}^{-1}$  da amostra em estudo, são coerentes com aqueles da literatura para sistemas dopados com  $\text{Fe}^{3+}$  [41] [47]. O valor de  $Dq$  obtido é característico do íon  $\text{Fe}^{3+}$  em sítio tetraédrico.

Tabela 3: Transições e parâmetros de energia, mostrando a posição das bandas e seus valores ajustados

Banda	Transição	$\lambda$ (nm)		Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Parâmetros de energia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valores Literatura ( $\text{cm}^{-1}$ ) [49]
		Posição	Ajuste	Posição	Ajuste		
1	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	362	344	27624	29069	$Dq = 805$	$Dq = 700$
2	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	387	396	25839	25252		
3	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	440	426	22727	23474	$B = 656$	$B = 565$
4	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G)$	464	484	21551	20661		
5	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	527	552	18975	18115	$C = 2820$	$C = 3000$

Com medidas de amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da radiação incidente na amostra, podemos estimar qual dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico (difusão térmica, efeito termoelástico ou expansão térmica) é o predominante na geração do sinal.

O procedimento experimental foi fixar os monocromadores em 393 nm, que é uma banda de absorção de razoável resolução nos espectros, e variar a frequência de modulação, mantendo fixa a fase que maximiza o sinal obtido com a frequência de 20 Hz. As medidas foram tomadas com um “chopper” em intervalos de 2 Hz, entre 10 e 90 Hz, em 20 varreduras. Na figura 3.5 temos o gráfico da amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da radiação incidente. Os pontos obtidos são os valores médios obtidos após 20 varreduras. Observe que a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação é proporcional a  $f^{-0,94}$ . Valores próximos à  $f^{-1,0}$  indicam que o espectro fotoacústico é gerado principalmente pelo processo de expansão térmica da amostra e que a amplitude do sinal é proporcional à temperatura média da amostra [31] [41].

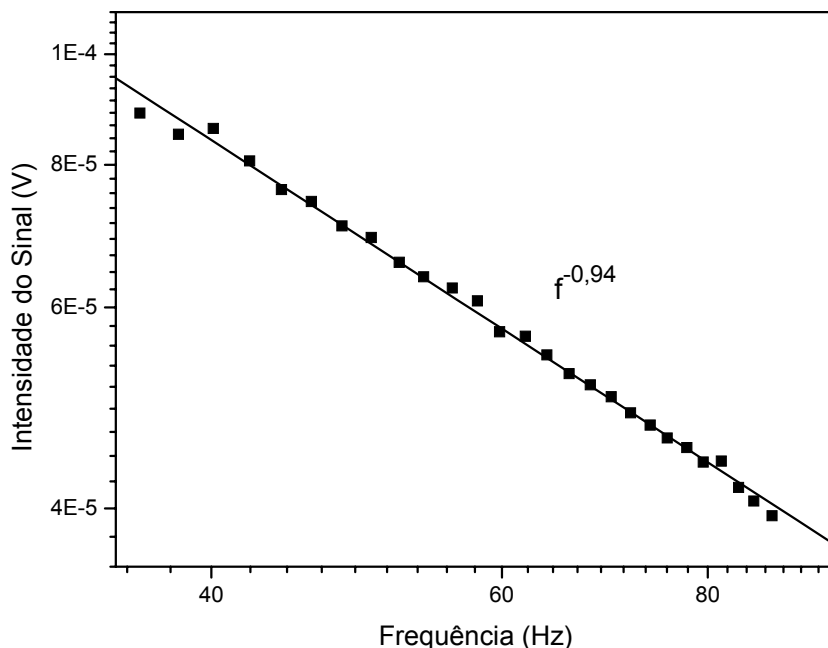


Figura 3.5: Intensidade do sinal com a frequência de modulação para o comprimento de onda de 393 nm. Os pontos são os valores experimentais e a curva é o ajuste teórico.

Foram realizadas medidas de amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação fixando-se os monocromadores em outros comprimentos de onda, além do comprimento de onda de 393 nm. Os resultados confirmam a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação proporcional a  $f^{-1,0}$ .

Os valores dos tempos de relaxação térmica ( $\tau$ ) e difusão térmica ( $\tau_{\beta}$ ), são obtidos analisando-se a dependência da fase do sinal com a frequência de modulação. O procedimento foi fixar o monocromador no comprimento de onda de 393 nm e observar como a fase varia de acordo com a frequência de modulação. As medidas foram tomadas com o “chopper” em intervalos de 2 Hz, entre 10 e 90 Hz, em 20 varreduras, com os valores médios para cada frequência marcados no gráfico.

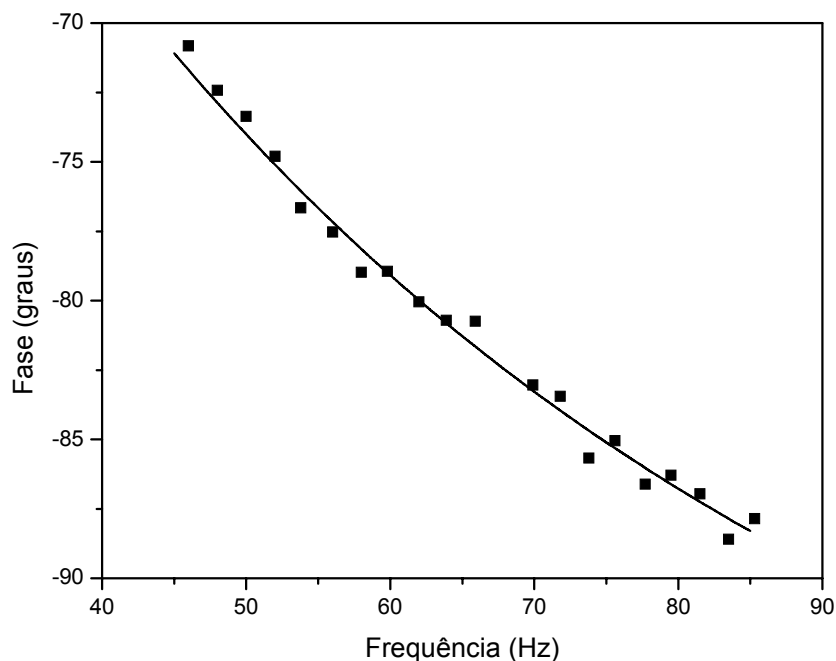


Figura 3.6: Dependência da fase do sinal com a frequência de modulação para o comprimento de onda de 393 nm.

A curva cheia apresentada na Figura 3.6 indica um ajuste teórico obtido a partir dos pontos experimentais, utilizando-se a equação 2.3. Com o ajuste encontramos que o tempo de relaxação não radiativo para esta amostra é de  $\tau = 2,9$  ms e o tempo de difusão térmica é de  $\tau_{\beta} = 3,9 \mu\text{s}$ . Estes valores são coerentes com os resultados encontrados na literatura.

### 3.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Vemos na figura 3.7 o espectro de fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de  $\text{Ar}^+$ . Este espectro foi obtido com a fase que maximiza o pico de intensidade da banda, no comprimento de onda de 725 nm. Como as transições do  $\text{Fe}^{3+}$  ocorrem entre estados de diferentes multiplicidades de spin, as bandas em geral são de baixa intensidade. Transições entre estados de mesma configuração eletrônica geram bandas estreitas, enquanto transições entre estados de diferentes configurações geram bandas largas [21] [24]. Atribuímos a banda observada na Figura 3.7 à transição  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . Como os estados  ${}^4T_1({}^4G)$  e  ${}^6A_1({}^6S)$  possuem configuração eletrônica  $t_2^4e$  e  $t_2^3e^2$  respectivamente, então a banda além de fraca, é larga.

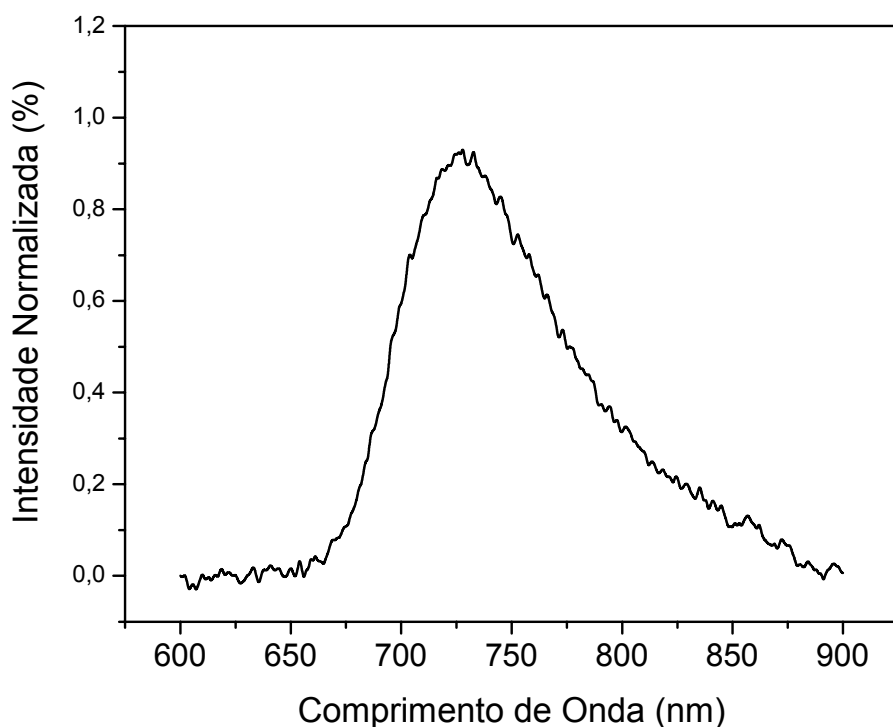


Figura 3.7: Espectro de fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de Ar<sup>+</sup>. O alargamento não-homogêneo do lado direito da banda indica a sobreposição de duas ou mais transições.

O tempo de decaimento radiativo ( $\tau_R$ ) (também chamado de tempo de vida da luminescência), para a transição centrada em 725 nm, obtido com o método de deslocamento de fase [29] é igual a 0,6 ms. Os tempos de vida na temperatura ambiente obtidos com o mesmo método para os comprimentos de onda de 680 nm, 805 nm e 830 nm são 0,9; 0,5 e 0,4 ms, respectivamente. O método utilizado apresenta um erro da ordem de 10%, porém os valores encontrados são coerentes com aqueles obtidos na literatura para o Fe<sup>3+</sup> coordenado tetraedricamente [41] [47].

A grande diferença entre o tempo de vida radiativo obtido para o comprimento de onda de 680 nm (0,9 ms) e o tempo de vida para o comprimento de onda de 830 nm (0,4 ms) pode ser explicada por duas hipóteses: as transições podem ser provenientes de níveis distintos, ou as transições são originadas de sítios com diferentes distorções. Quando a simetria do sítio é diminuída (criando distorções na rede), a probabilidade de ocorrência de uma transição aumenta e, conseqüentemente, o tempo de vida da luminescência diminui. Acreditamos que, nesse caso, possam existir dois ou mais sítios diferentes e que existam duas bandas

sobrepostas no espectro obtido. Além disso, o formato da banda de emissão como um todo, com o alargamento não homogêneo observado na região de mais baixa energia, é um outro indicador da presença de uma ou mais bandas sobrepostas. Portanto, esta característica pode ser atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios com diferentes distorções [41] [47].

Para resolver a larga banda observada tentamos a separação dos espectros sobrepostos com uma medida de fotoluminescência “zerando” na fase a emissão em 725 nm. Neste processo escolhemos uma fase no amplificador *lock-in* que elimine todo o sinal da luminescência. Este resultado é apresentado na Figura 3.8. Na verdade a banda de mais alta energia não foi totalmente zerada, indicando que existe realmente uma sobreposição bastante forte das emissões do  $\text{Fe}^{3+}$  nos diferentes sítios. Podemos observar neste espectro a existência de uma segunda banda (b), intensificada dez vezes para efeito de comparação das posições em energia.

Esta banda de menor energia tem o tempo de vida  $\tau = 0,5$  ms, e apesar de mais afastada, também é atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrico, pois trabalhos anteriores mostram emissões em torno de 1  $\mu\text{m}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  em sítio octaédrico [39]-[42].

Ainda assim, observamos que a banda (b) da Figura 3.8 é bastante larga no topo, indicando que é também formada pela sobreposição de duas ou mais bandas. As tentativas de separar, pelo método de deslocamento de fase, as emissões formadoras da banda (b) da Figura 3.8, foram infrutíferas. Isto provavelmente se deve ao fato das transições, neste caso, apresentarem tempos de decaimento muito próximos.

Baseados nos resultados que indicam a existência de pelo menos três bandas superpostas, tentamos ajustar a partir da Figura 3.7 três gaussianas que representariam as prováveis transições, e este ajuste é mostrado na Figura 3.9. Nesta figura observamos a emissão e o ajuste teórico, com as gaussianas centradas em 715 nm, 750 nm e 816 nm. Da convolução das gaussianas obtivemos uma curva ajustada coincidente com os dados experimentais.



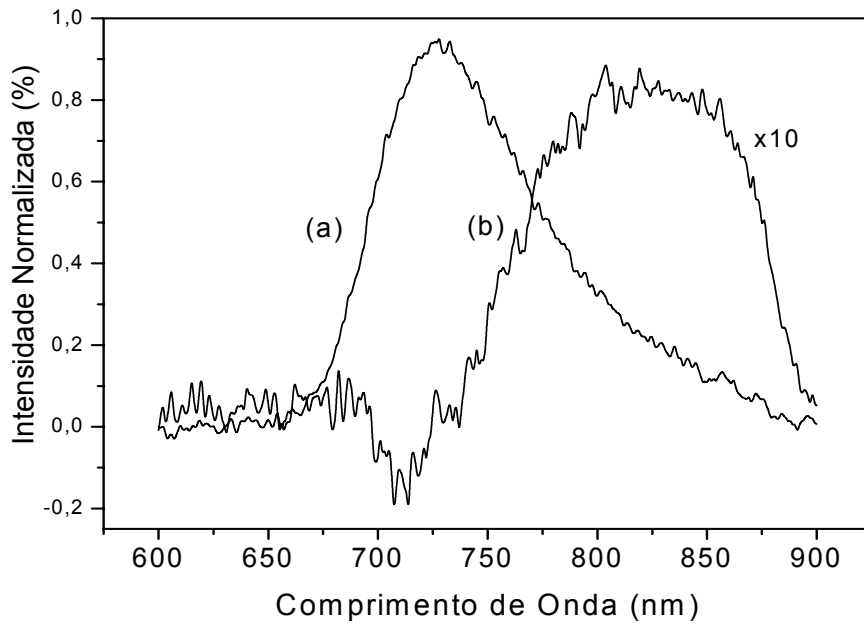


Figura 3.8: Fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de Ar<sup>+</sup>. (a) espectro mostrado na Figura 3.7, (b) espectro obtido com a linha 725 nm zerada na fase. A queda observada a partir de 870 nm se deve à resposta da fotomultiplicadora.

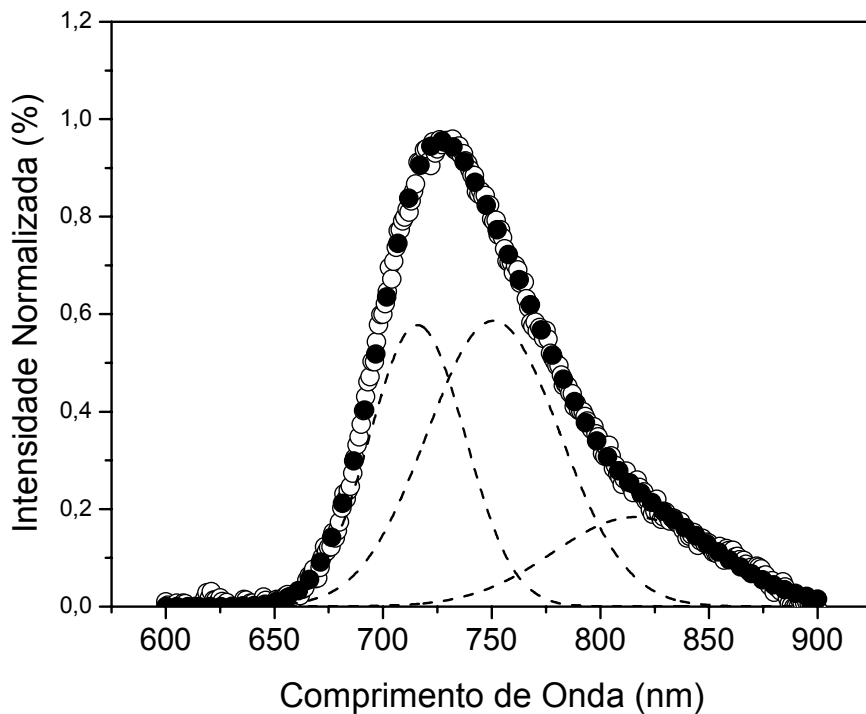


Figura 3.9: Espectro de fotoluminescência da amostra a temperatura ambiente, onde as curvas são constituídas por dados experimentais (círculos sem preenchimento), convolução das gaussianas (círculos pretos) e gaussianas ajustadas (linhas pontilhadas).

Discutimos anteriormente os resultados da difração de raios X, que indicam a formação do  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub>, acompanhado das fases LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> e  $\delta$ -Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. A fotoluminescência do Fe<sup>3+</sup> em sítios tetraédricos do LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> foi objeto de investigação [47]. Neste trabalho, a emissão a temperatura ambiente era mostrada na forma de uma larga banda com baricentro em 680 nm. Comparando com os espectros obtidos neste trabalho, podemos então associar a banda centrada em 715 nm ao sistema LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>: Fe<sup>3+</sup>. A diferença na posição do baricentro da banda pode ser atribuída ao fato de nossa rede hospedeira apresentar distorções adicionais provenientes da mistura de fases presentes. O problema que se apresenta agora é a atribuição das bandas às fases remanescentes,  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub> e  $\delta$ -Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Podemos observar no espectro que os centros das gaussianas são distantes, indicando claramente que existem dois sítios de coordenação com valores de campo cristalino  $Dq$  diferentes. Este parâmetro depende de  $R^5$ , onde  $R$  é a distância entre o íon impureza e os oxigênios de ligação. Como vimos anteriormente, o Fe<sup>3+</sup> tem configuração eletrônica  $d^5$  e, para estes sistemas, de acordo com os diagramas de Tanabe-Sugano [23], a energia dos primeiros estados excitados diminui conforme o parâmetro  $Dq$  aumenta. A fase que possua a menor distância média entre a impureza e os ligantes (oxigênios) será responsável pela emissão em 816 nm. Infelizmente, com os dados disponíveis, não foi possível associar as emissões individualmente às fases  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub> e  $\delta$ -Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Com relação aos tempos de vida radiativos, podemos afirmar que, como a transição do Fe<sup>3+</sup> no LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> possui tempo de vida mais longo, os demais sítios têm menor simetria que o LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Porém, as transições remanescentes possuem tempos de vida radiativo próximos, o que indica que as distorções dos sítios são similares.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSÕES

Os resultados da difração de raios X para a amostra indicam a presença da formação das fases  $\alpha$ -LiGaSiO<sub>4</sub>, LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> e  $\delta$ -Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Esse tipo de resultado é muito comum, pois a obtenção de uma fase pura pelo método cerâmico é muito difícil, exigindo um controle grande de variáveis que podem influir no processo de síntese, tais como a massa e a medida da massa dos óxidos, o tempo de tratamento térmico, o controle e o gradiente da temperatura no interior do forno, entre outras. Entretanto para a realização deste trabalho este é um fator de menor relevância, pois a formação de várias fases dá início a um problema muito interessante para o trabalho do espectroscopista.

O espectro fotoacústico da amostra tem formato característico das transições do Fe<sup>3+</sup>. A presença de diversas estruturas indica que existe sobreposição de bandas de absorção no espectro. O ajuste do espectro forneceu valores dos parâmetros de campo cristalino  $Dq$  e de Racah  $B$  e  $C$  característicos do Fe<sup>3+</sup>. De acordo com o valor de  $B$  encontrado (656 cm<sup>-1</sup>) podemos concluir que as ligações de Fe<sup>3+</sup> com os íons O<sup>2-</sup> apresentam caráter fortemente covalente, pois quando  $B$  possui um valor muito menor do que o valor do íon livre (1300 cm<sup>-1</sup>), isso indica um caráter mais covalente do que iônico. O valor de  $Dq = 805$  cm<sup>-1</sup> indica que o íon dopante está imerso em um sítio de simetria tetraédrica.

A dependência do sinal com o inverso da frequência de modulação da radiação incidente permitiu concluir que o mecanismo de expansão térmica é o predominante na geração do sinal fotoacústico da amostra e que este sinal é proporcional à temperatura média da amostra. Os valores do tempo de relaxação térmica e tempo de difusão térmica são 2,9 ms e 3,9  $\mu$ s, respectivamente. Estes valores são coerentes com os valores encontrados na literatura para amostras sólidas dopadas com Fe<sup>3+</sup>.

A fotoluminescência da amostra a temperatura ambiente exibe uma larga banda com baricentro em 725 nm, atribuída à transição proibida por spin  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  do  $\text{Fe}^{3+}$ . Os tempos de vida obtidos para diversas posições em comprimento de onda da banda de emissão para os comprimentos de onda de 680 nm, 805 nm e 830 nm são respectivamente 0,9, 0,5 e 0,4 ms, coerentes com resultados da literatura para o  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado tetraedricamente. O alargamento não homogêneo observado na região de mais baixa energia da banda de emissão indica a presença de bandas sobrepostas nesta região. Esta característica pode ser atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos com diferentes distorções. Acreditamos que o espectro seja composto por bandas superpostas, associadas à transição eletrônica proibida por spin  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ , centradas em 715, 750 e 816 nm.

Os resultados obtidos indicam que a banda observada na temperatura ambiente é composta pelas transições individuais das três fases formadas. Porém só conseguimos identificar a banda associada com o  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ .

Acreditamos que para uma completa identificação dos sítios de ocupação e das propriedades ópticas desta amostra seria necessária a realização da espectroscopia de fotoluminescência a baixas temperaturas. A refrigeração da amostra aniquila as vibrações de menor energia, estreitando as bandas e resolvendo (separando) os baricentros das transições com energias próximas. Com isso, é maior a possibilidade da identificação dos sítios ocupados pelo íon dopante.

## REFERÊNCIAS

- [1] ZHOU, S., FENG, G., WU, B., JIANG, N., XU, S., QIU, J., *J. of Phys. Chemistry C* 111 (20) 7335-7338 2007.
- [2] ZHAU, X., WANG, X., CHEN, B., MENG, Q., DI, W., REN, G., YANG, Y. *J. of Alloys and Comp.* 433 (1-2) 352-355 2007.
- [3] HAN, T., JAQUE, F., *Optical Mater.* 29 (8) 1041-1043 2007.
- [4] GRINBERG, M., SUCHOCHI, A., *J. Lumin.* 125 (1-2) 97-103 2007.
- [5] SANTANA, G. C., DE MELLO, A. C. S., VALÉRIO, M. E. G., MACEDO, Z. S., *J. of Materials Science* 42 (7) 2231-2235 2007.
- [6] TERASHIMA, K., HORIKAWA, M., *Phys. B., Cond. Matter* 376, 137-141 2006.
- [7] NAGESWARA P. R. ., NAGA RAJU, G., RAO, D. K. VEERAI AH, N., *J. Lumin.* 117, 53-60 2006.
- [8] YIM, K.H, FRIEND, R, KIM, J.S., *J. of Chemical Physics* 124 (18)184706 2006.
- [9] DUAN, X. L., YUAN, D. R. , WANG, L. H., YU, F. P., CHENG, X. F., LIU, Z. Q., YAN, S. S., *J. of Crystal Growth* 296, 234-238 2006.
- [10] MINARAYANA, G. L., BUDDUHUDU, S., *Spectrochi. Acta Part A* 63 (2) 295-304 2006.
- [11] WANG, J. WHITE, W. B., ADAIR, J. H., *Materials Letter* 60 (16) 2013-2016 2006.
- [12] YASODA, B., SREEKANTH, R. P. C., RAO, J. L., GOPAL, N. O., XU, C. N., *J. Appl. Phys.* 98, 053910-1,5 2005.
- [13] BENABDESSELAM, M., IACCONI, P., GHEERAERT, E., KANDA, H., LAPRAZ, D., BRIAND, D., *Rad. Prot. Dosimetry* 100, 329-332 2002.
- [14] RAMIREZ, M.O., JAQUE, D., MONTES, M., SOLÉ, J.G., BAUSÁ, L.E., *Appl. Phys. Letters*, 84, 2787-2789 2004.
- [15] TATUMI, S.H., KINOSHITA, A., FUKUMOTO, M. E., COURRIOL, L. C., KASSAB, L. R. P., BAFFA, O., MUNITA, C. S, *Appl. Rad. Isotopes* 62, 231-236 2005.
- [16] SHIRAN, N., GETKIN, A., NEICHEVA, S., VORONOVA, V., KORNIENKO, V., SHIMAMURA, K., ICHINOSE, N. *Rad. Measurements* 38, 459-462 2004.
- [17] MOHAMADAIN, K.E.M., AZEVEDO, A.C.P., DA ROSA, L. A. R., GUEBEL, M. R. N., BOECHAT, M.C.B., *Appl. Rad. Isotopes* 59, 53-57 2003.

- [18] BRYKNAR, Z., POTUCEK, Z., PTACEK, P. *Rad. Effects Defects In Solids* 158, 101-104 2003.
- [19] HAN, T., JAQUE, F., ARIZMÉNDI, L., BERMÚDEZ, V., SUCHOCKI, A., KAMINSKA, A., KOPYAKOV, S., *Phys. Ver. B: Cond. Matter.* 68 (13) 1321031-1321034 2003.
- [20] DURGA, D.K., REDDY, Y., VEERAIHAH, N., *Journal Lumin.* 99, 53-60 2002.
- [21] MARFUNIN, A. S. *Physics of minerals and inorganic materials: an introduction.* Berlin: Springer-Verlag, 1979.
- [22] DI BARTOLO, B. *Optical interactions in solids.* John Wiley & Sons, 1968.
- [23] TANABE, Y. and SUGANO, S. *J. Phys. Soc. Japan*, 9 753 1954.
- [24] WIKIPEDIA. *Orbital atômico.* Disponível em:  
[http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:D\\_orbitale.jpg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:D_orbitale.jpg).  
Acesso em: 07 de agosto de 2007.
- [25] HENDERSON, B. and IMBUSCH, G.F. *Optical spectroscopy of inorganic solids.* New York: Oxford University Press, 1989
- [26] CALLISTER, W.D. JR. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais.* 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [27] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido.* 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [28] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental.* 5.ed. São Paulo: Bookman, 2002.
- [29] OLIVEIRA, I. S. JESUS, V.L.B. *Introdução à Física do Estado Sólido.* 1 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [30] ROSENCWAIG, A. and GERSHO, A. *J. Apl. Phys*, 47 64 1976.
- [31] SOSMAN, L. P. *Propriedades ópticas de metais de transição em matrizes do tipo óxido.* 1994. tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

- [32] NAKAMURA, O. *O que é a fotoacústica?* Disponível em:  
<http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html>.  
Acesso em: 09 de agosto de 2007.
- [33] SANTOS, D.R.; TOLEDO, R.; MASSUNAGA, M. S. O.; CARRIÓ, J. G.; AULER, L.T.; SILVA, E. C.; GARCIA-QUIROZ, A.; VARGAS, H. *Review of Scientific Instruments*, 74 355 2003.
- [34] IMBUSCH, G. F. *Experimental spectroscopy techniques for transition metal ions in solids*. In: DI BARTOLO, *Luminescence of inorganic solids*. New York: Plenum 1978. pp. 135 - 153
- [35] QUINTANA, P., WEST, A.R.. *Journal of Solid State Chemistry*, 81 257 1989.
- [36] CHAVIRA, E., QUINTANA, P., WEST, A.R. *British Ceramic Transactions and Journal*, 86 161 1987.
- [37] JCPDS-ICDD, 26-846, 1996.
- [38] JCPDS-ICDD, 38-1371, 1996.
- [39] GLYNN, T.J., KELLEHER, L., IMBUSCH, G.F., LARKIN, D.M., MERRIT, F.R., BERGGREN, M.J. *The Journal of Chemical Physics*, 55 2925 1971.
- [40] SHORT, M.A., *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17 205 2005.
- [41] KORNÝLO, A., JANKOWSKA-FRYDEL, A., KUKLINSKI, B., *et al.*, *Radiation Measurements*, 38 707 2004.
- [42] MONTEIRO, T., BOEMARE, C., SOARES, M.J., *et al.*, *Journal of Applied Physics*, 93 8995 2003.
- [43] SOSMAN, L. P., ABRITTA, T., AMARAL JR., M. R., CELLA, N. and VARGAS, H., *Solid State Communications*, 105 135 1998.
- [44] O'CONNOR, G., McDONAGH, C., GLYNN, T.J. *Journal of Luminescence*, 48-49 545 1991.
- [45] VEREMECHIK, T. F., ZHARIKOV, E. V. SUBBATIN, K.K., *Crystallography Reports*, 48 974 2003.
- [46] SOUBBOTIN, K.A., SMIRNOV, V.A, KOVALIOV, S.V., SCHEEL, H. J. and ZHARIKOV, E. V., *Optical Materials*, 13 405 2000.
- [47] SILVA, M. A. F. M, PEDRO, S. S., SOSMAN, L. P. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007. Publicação on -line. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2007.04.003>.

- [48] NAKAMURA, O. *Aplicações da espectroscopia fotoacústica e ressonância paramagnética eletrônica ao estudo de materiais catalíticos*. 1991. tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- [49] McSHERA, C., COLLERAN, P. J., GLYNN, T.J. and IMBUSCH, G. F., *Journal of Luminescence*, 28 41 1983.



## ANEXO A

### MATRIZES DE ENERGIA DE TANABE-SUGANO PARA A CONFIGURAÇÃO $D^5$

Abaixo apresentamos as matrizes de energia de Tanabe-Sugano utilizadas para o cálculo das energias das transições mostradas nas equações 1.9.

$${}^6A_1({}^6S) = -35B \quad (\text{A.1})$$

$${}^4A_1({}^4G) = -25B + 5C \quad (\text{A.2})$$

$${}^4E({}^4D) = -18B + 5C \quad (\text{A.3})$$

$${}^4T_2({}^4G) = \begin{bmatrix} -10Dq-17B+6C & \sqrt{6}B & 4B+C \\ \sqrt{6}B & -22B+5C & -\sqrt{6}B \\ 4B+C & -\sqrt{6}B & 10Dq-17B+6C \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$${}^4T_1({}^4G) = \begin{bmatrix} -10Dq-25B+6C & -3\sqrt{2}B & C \\ -3\sqrt{2}B & -16B+7C & -3\sqrt{2}B \\ C & -3\sqrt{2}B & 10Dq-25B+6C \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$${}^4T_1({}^4P) = -17B + 7C \quad (\text{A.6})$$

$${}^4T_2({}^4D) = 22B + 5C \tag{A.7}$$

$${}^4E + {}^4A_1({}^4G) = -25B + 5C \tag{A.8}$$



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)