



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

Raimundo Nonato da Silveira Junior

Propriedades fotoluminescentes da fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada com íons de Cr^{3+}

Rio de Janeiro
2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Raimundo Nonato da Silveira Junior

Propriedades fotoluminescentes da fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada com íons de Cr^{3+}

Dissertação

PPGF-M.05/08

Dissertação apresentada à banca examinadora, como requisito parcial para a 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.

Orientador: Prof. Dr. Raul José da Silva Camara Maurício da Fonseca

Rio de Janeiro
2008

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/D

S587 Silveira Junior, Raimundo Nonato.
Propriedades fotoluminescentes da fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada
com íons de Cr^{3+} / Raimundo Nonato Silveira Junior. – 2008.
45f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Raul José da Silva Câmara Maurício da
Fonseca.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Espectroscopia – Teses. 2. Fotoluminescência – Teses. 3.
Óptica – Teses. I. Fonseca, Raul José da Silva Câmara Maurício. II.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando
Dias Tavares. III. Título.

CDU 535.33

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Agradecimentos

Meus agradecimentos a Deus em primeiro lugar e aos meus pais: Raimundo Nonato da Silveira (In memoriam) e Eulália Maria Cruz da Silveira e aos meus irmãos: Renato Cruz da Silveira e Thereza Carolina Cruz da Silveira, pelo apoio, carinho e compreensão. Sem eles em minha vida, eu não teria completado esta etapa.

Ao meu orientador e amigo, o Professor Doutor Raul José da Silva Câmara Mauricio da Fonseca pela orientação, pela atenção, pelo apoio sempre presente, pela paciência, pelo aprendizado, puxões de orelha e principalmente pelas lições, confiança e oportunidade, desde a minha iniciação científica até o presente momento.

A Professora Doutora Lilian Pantoja Sosmam pela amizade, pela contribuição sempre presente ao longo de minha jornada, pelas broncas, ensinamentos, apoio e contribuição a minha formação.

A Professora Doutora Ada Lopez pelo aprendizado, apoio e contribuições importantes para a conclusão deste trabalho.

Ao Professor Doutor Ricardo Barthem pela atenção, dedicação e a disponibilidade durante as medidas no laboratório na UFRJ.

A Mariana Giffoni da Silva pela paciência e atenção durante a elaboração das amostras no laboratório do CBPF.

Aos amigos sempre presentes no grupo de pesquisa, em especial a Sandra da Silva Pedro, Greice Kelly Bezerra da Costa e ao Marcello Antonio Ferreira Marques da Silva, pelo apoio, contribuições, pelos momentos hilários e pela grande amizade.

Aos amigos do PPGF/IFADT sempre presentes nos momentos difíceis, nas horas de decisões importantes, pelas histórias engraçadas, nos momentos de descontração e pela amizade em especial ao Rafael Santana (Mexicano), Mônica Borges, Vinicius da Silva R. de Sousa, Bruno de Pinho Alho, Emanuel J. Reis de Oliveira, Walter Luiz Aldá, Carla Mello, Rodrigo Araújo da Silva Vartuli e Carlos Pereira Leta.

Aos amigos e secretários do PPGF/IFADT Rogério Teixeira e Laurimar da Costa pela amizade, pelas orientações importantes, pelas instruções, pelo apoio sempre presente nos momentos difíceis e que contribuíram significativamente para a minha formação acadêmica.

Em especial, ao meu amigo Julio César Guimarães Tedesco pela amizade, pelo aprendizado, ajuda e contribuição a esta dissertação.

Em especial, a Érika Dias Cabral, pela amizade e apoio sempre presente mesmo à distância.

A chefe da biblioteca do IFADT/UERJ D. Maria Luísa Lamy M. Savastano pelo apoio e a todos os funcionários.

As amigas da Pós Graduação Lato Sensu da Universidade Gama Filho pelo apoio, pelo aprendizado, pelo carinho e pela força sempre presente, em especial a Iracema Santos, Claudia Diniz, Débora Heringer Fontenelle, Kelli dos Santos Ribeiro Crivano, Carolina Cardoso Machado e Maria Aparecida.

Em especial a Meg Barbosa de Miranda pelo carinho e afeto e pela presença nos momentos decisivos em minha caminhada.

Ao Programa de Pós Graduação em Física do Instituto de Física Armando Dias Tavares da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A CAPES pelo auxílio financeiro e a Faperj.

A todos aqueles que contribuíram diretamente e indiretamente para este trabalho.

Pipas sobem mais alto contra o vento, não com ele.

Winston Churchill

(1874-1965)

Resumo

SILVEIRA JUNIOR, Raimundo Nonato. **Propriedades fotoluminescentes da fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada com íons de Cr^{3+}** . 2008. 45f. Dissertação (mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Amostras foram preparadas pelo método de difusão a partir dos reagentes químicos SrCO_3 , Al_2O_3 e Cr_2O_3 em proporções estequiométricas. Medidas por difração de raios X mostraram que as amostras possuem 3 fases: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ e uma residual não identificada. Neste trabalho apresentamos medidas de fotoluminescência, excitação da fotoluminescência e absorção fotoacústica, a temperatura ambiente e a 4 K, da amostra $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada com 1% de íons de Cr^{3+} em substituição dos íons de Al^{3+} . Os espectros de emissão apresentam três bandas largas com seus baricentros em torno de 760 nm, 841 nm e 675 nm. Estas três bandas de emissão observadas são oriundas de três centros diferentes de íons trivalentes de cromo, cada um deles associados a uma fase presente na amostra e todas as bandas correspondem a transição eletrônica ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$. Além disso, observa-se a linha de zero-fônon ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ situada em 745 nm para o caso de íons de Cr^{3+} na fase do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. A partir dos espectros de excitação e absorção fotoacústica, podemos determinar os parâmetros de campo cristalino (Dq) e Racah (B e C) para as três fases presentes na amostra. A razão Dq/B para os íons de Cr^{3+} na fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, indica que a ação do campo cristalino em torno dos íons de Cr^{3+} é relativamente forte, como previsto na literatura para matrizes óxidas. Em todos os casos, os resultados mostram que os íons de Cr^{3+} ocupam sítios octaédricos nas três fases.

Palavras-chave: Espectroscopia óptica, propriedades ópticas, fotoluminescência, campo cristalino.

Abstract

The mixtures were prepared by the conventional solid-state reaction with high purity SrCO_3 , Al_2O_3 and Cr_2O_3 powders. Measurements by X-ray diffraction show that the samples have three different phases: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ and a unknown residual one. In this work it is presented for the first time, the optical investigation of the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ doped with 1% of Cr^{3+} ions. This investigation is crowded out by emission, photoluminescence excitation and photoacoustic absorption spectroscopy at 4 K and room temperature. The emission spectra have three overlapped broad bands with their barycenters around 760 nm, 841 nm and 675 nm. These three bands are originated from three different emission centers of trivalent chromium ions, each one associated with a distinguished phase in this sample. Moreover, all bands are assigned to the phonon-arrested ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ electronic transition. In addition, for the case of Cr^{3+} ions in $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ there is a R-line located at 745 nm and attributed to the ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ zero-phonon transition. From the excitation and photoacoustic absorption spectra, we can determine the crystal-field (Dq) and Racah (B and C) parameters for the three existing phases in the sample. The ratio Dq/B for Cr^{3+} ions in the $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ indicates that the action of the crystal-field on to Cr^{3+} ions is relatively strong.

Keywords: Optical spectroscopy, optical properties, photoluminescence, crystal-field.

Lista de Figuras

1.1	Estrutura do sítio tetraédrico (a) e octaédrico (b).....	7
1.2	Os sistemas de eixos cartesianos e a representação dos orbitais d	9
1.3	Desdobramento dos níveis de energia de um íon em um campo de simetria (a) tetraédrica e (b) octaédrica, com configuração eletrônica $3d$	10
1.4	Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^8	12
2.1	Difração de raios X	14
2.2	Ilustração do sistema experimental utilizado para a difração de raios X.....	15
2.3	Níveis de energia para o sistema fotoluminescente	17
2.4	Esquema do sistema experimental utilizado para medidas de espectroscopia de fotoluminescência em temperatura ambiente e em baixas temperaturas e excitação.....	18
2.5	Laboratório de óptica dos sólidos IF-UFRJ.....	20
2.6	Ilustração do mecanismo de difusão térmica.....	21
2.7	Ilustração do mecanismo do efeito termoelástico.....	22
2.8	Ilustração do mecanismo de expansão térmica.....	22
2.9	Ilustração do sistema experimental utilizado para as medidas de espectroscopia fotoacústica.....	23
2.10	Laboratório de espectroscopia fototérmica do IFGW-Unicamp.....	24
3.1	Imagens das etapas do processo de preparação da amostra $Sr_3Al_2O_6$ com 1% de íons de Cr^{3+}	26
3.2	Difratograma do composto $Sr_3Al_2O_6:Cr^{3+}$ com os picos associados aos planos (h,k,l), para o $Sr_3Al_2O_6$	27
3.3	Ilustração da representação estrutural da célula unitária do composto $Sr_3Al_2O_6$	30
3.4	Espectro de emissão da amostra na temperatura ambiente e a 4 K.....	31
3.5	Espectro de emissão no intervalo de 700 nm a 900 nm na temperatura ambiente e a 4 K.....	32
3.6	Espectro de emissão em baixas temperaturas para fenda estreita e fenda larga.....	34
3.7	Espectro de excitação da fotoluminescência em temperatura ambiente.....	35

3.8	Espectro de absorção fotoacústica da amostra com o ajuste teórico por bandas gaussianas.....	36
-----	--	----

Lista de Tabelas

1	Linhas de difração obtidas para o composto dopado com Cr^{3+}	28
2	Transições eletrônicas e suas respectivas bandas de absorção do espectro fotoacústico para a amostra preparada.....	37
3	Transições observadas e parâmetros de campo cristalino e de Racah para os íons de Cr^{3+} nas três diferentes fases da amostra.....	39

Sumário

	Introdução.....	1
1	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....	3
1.1	Implicações quantitativas do campo cristalino.....	3
1.2	Tipos de simetria.....	6
1.3	Parâmetros de Racah (B e C), Campo Cristalino (Dq) e de acoplamento spin-órbita (ξ).....	7
1.4	Degenerescência do orbital <i>d</i> em sítios coordenados.....	8
1.5	Propriedades ópticas do íon dopante Cr³⁺.....	10
2	PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	13
2.1	Difração de Raios X.....	13
	2.1.1 <u>Descrição da técnica.....</u>	13
	2.1.2 <u>Descrição do equipamento.....</u>	14
2.2	Espectroscopia óptica.....	15
	2.2.1 <u>Descrição da técnica e do equipamento.....</u>	15
	2.2.2 <u>Mecanismos da fotoluminescência.....</u>	16
	2.2.3 <u>Emissão luminescente.....</u>	17
	2.2.4 <u>Excitação da fotoluminescência.....</u>	19
2.3	Espectroscopia fotoacústica.....	20
	2.3.1 <u>Descrição da técnica.....</u>	20
	2.3.2 <u>Descrição do equipamento.....</u>	23
3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE.....	25
3.1	Preparação do composto.....	25
3.2	Difração de raios X.....	27
3.3	Espectroscopias óptica e fotoacústica.....	31
	Conclusão.....	42

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os materiais dopados com íons metal de transição e com íons terras raras tem sido intensivamente estudados devido às suas aplicações possíveis nas áreas de transmissão de sinais, dispositivos de telas e monitores e armazenamento de informação. Entre estes materiais dopados, aqueles pertencentes a família dos fósforos recebem uma atenção especial na literatura porque apresentam uma luminescência intensa e eficiente, o que possibilita, principalmente, o desenvolvimento de novos painéis de televisões de plasma. Dentro desta família, duas redes hospedeiras se destacam: a $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e a SrAl_2O_4 . Elas exibem uma luminescência persistente em determinadas situações. Entretanto, a quase totalidade dos trabalhos se restringe aos fenômenos ópticos originários dos íons terras raras quando incluídos como dopantes nestas duas matrizes. Apesar da luminescência dos íons metais de transição ser amplamente estudada em diferentes matrizes óxidas, nestes dois casos muito pouco tem sido realizado. Na verdade, até hoje nenhum estudo sobre as propriedades fotoluminescentes do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopado com íons do tipo metal de transição existe na literatura. A escolha do íon trivalente de cromo por sua vez recai sobre o fato que este é o íon $3d$ mais estudado, apresentando uma forte absorção óptica no visível e bandas de emissão no vermelho e infravermelho próximo quando incorporado em matrizes óxidas ou de fluoretos. [1]-[5] Na verdade, a camada $3d^3$ não preenchida deste íon possui um número de níveis de energia com fraca ligação, entre os quais as transições ópticas podem ocorrer, gerando a emissão luminescente. Os elétrons deste íon encontram-se na camada mais externa e, deste modo, as propriedades espectroscópicas do Cr^{3+} são diretamente afetadas pelas propriedades dinâmicas e estáticas de seus vizinhos e os espectros ópticos associados são caracterizados tanto por bandas de emissão largas como linhas estreitas. Deste modo, a lacuna existente na investigação do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ motivou a realização deste estudo sobre a fotoluminescência dos íons de Cr^{3+} nesta rede hospedeira. Este trabalho está estruturado em três capítulos.

No primeiro capítulo apresentamos a teoria de Campo Cristalino, a qual serve de base para o estudo e interpretação das transições eletrônicas do íon na rede do

material estudado. Além disso, mostramos como a intensidade do campo cristalino e a simetria do sítio têm um papel fundamental na definição dos níveis excitados de energia para uma amostra dopada com íons de Cr^{3+} e como os diagramas de Tanabe-Sugano ajudam na interpretação dos espectros ópticos de uma configuração d^3 . No segundo capítulo abordamos o método de preparação da amostra e a técnica de difração de raios X empregada para caracterizar estruturalmente as fases do composto formado. Ainda neste capítulo apresentamos as técnicas experimentais empregadas na caracterização da fotoluminescência da amostra, ou seja, as espectroscopias de fotoluminescência, de excitação da fotoluminescência e a espectroscopia de absorção fotoacústica. Finalmente, no terceiro capítulo, apresentamos as características estruturais da amostra obtida a qual apresenta três fases distintas, e analisamos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de espectroscopia.

Capítulo 1

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Para descrever, analisar e compreender o processo de interação de íons com nuvens eletrônicas presentes na estrutura cristalina de diversos compostos surge na década de 30 a Teoria do Campo Cristalino, onde os íons livres portadores de camadas eletrônicas incompletas são representados geometricamente como esferas indeformáveis. Os potenciais eletrostáticos gerados nas regiões de ocupação do íon de um determinado elemento, cuja camada eletrônica permanece incompleta, pelos íons de um outro elemento próximo com carga oposta são definidos como campo cristalino. Podemos representar a interação do íon livre com a rede cristalina através do hamiltoniano de campo cristalino H_{CC} , definido por [6]-[8]:

$$H_{CC} = eV(r, \theta, \phi) \quad (1.1)$$

onde e representa a carga do elétron e V é o potencial elétrico dotado de simetria esférica. Em geral, a representatividade da distribuição dos íons em uma estrutura cristalina é similar a figuras poliédricas, com regularidade e ordenação, na qual pode-se definir os íons impurezas intersticiais como aqueles pertencentes ao centro desses poliedros enquanto os íons ligantes ficam situados nos vértices dos mesmos. Assim sendo, a simetria e a distribuição dos íons nas estruturas dos compostos estão intimamente relacionadas com os tipos de elementos que compõem o cristal.

1.1 Implicações quantitativas do Campo Cristalino

O agrupamento dos íons ligantes em torno do íon impureza promove a geração de um campo eletrostático externo na região do íon impureza, dado por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.2)$$

Conseqüentemente, a presença deste campo eletrostático externo implica no desdobramento dos níveis de energia do íon livre. Dessa forma, se representarmos o campo elétrico em termos do gradiente do potencial e levando em conta que a interação das cargas dos íons ligantes é desprezível na região do íon impureza, devido a própria ocupação deste último, a representação deste campo na ausência de fontes pode ser associada à Lei de Gauss, dada por:

$$\vec{\nabla} \bullet \vec{\nabla} V = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla}^2 V = 0 \quad (1.4)$$

onde a equação (1.4) é a equação de Laplace na ausência de fontes ou sumidouros de campo elétrico. Como as soluções desta equação são do tipo $r^l Y_l^m$, onde r é a distância entre os elétrons e Y_l^m são os harmônicos esféricos normalizados, temos para o potencial cristalino perturbador do íon, a seguinte solução geral dada por:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.5)$$

onde a distribuição espacial de carga é explicitada pelas constantes A_l^m .

Se considerarmos a rede cristalina do composto, dotada aproximadamente de simetria bem definida e regular, onde diversos íons impureza estejam inseridos em um campo puramente eletrostático e externo a estes mesmos íons, a representação deste sistema físico pode ser descrita pela seguinte hamiltoniana [7]:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \right] \quad (1.6)$$

onde:

$\vec{p}_i \rightarrow$ momento linear do i-ésimo elétron

$m \rightarrow$ massa do elétron com carga e ;

$Z \rightarrow$ número atômico do íon impureza;

$|r_i - r_j| \rightarrow$ distancia média entre os elétrons i e j ;

$l_i \rightarrow$ momento angular orbital do i-ésimo elétron;

$S_i \rightarrow$ spin do i-ésimo elétron;

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

Podemos observar que os dois primeiros termos da hamiltoniana correspondem ao sistema de n elétrons em uma aproximação de campo central, H_0 , o terceiro termo corresponde a energia de repulsão interculombiana entre n elétrons da impureza, H_{ee} , e os dois últimos termos correspondem, respectivamente, a interação spin-órbita dos elétrons de impureza e a energia potencial no campo eletrostático para o k -ésimo elétron impureza, ou seja, H_{LS} e H_{CC} . Reescrevendo a hamiltoniana temos:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{CC} \quad (1.7)$$

A disposição dos elétrons e as vibrações na estrutura cristalina, associada às impurezas adicionadas na rede, influenciam diretamente na intensidade do campo cristalino, o qual podemos classificar da seguinte forma [8]:

Campo cristalino fraco: Em compostos dopados com íons de elementos terras raras, os desdobramentos dos níveis de energia do íon livre, ocasionado pela presença do campo cristalino, são pequenos quando comparados ao desdobramento entre os multipletos devido a interação spin-órbita. Isto ocorre porque a camada $4f$ é blindada pelas camadas mais externas $5s$ e $5p$ dos íons terras raras, o que torna pouco intensa a ação do campo cristalino. Esta característica é evidenciada pela semelhança dos espectros destes compostos em relação aos espectros de íons livres. Assim sendo, o campo cristalino pode ser considerado uma

perturbação quando comparado a interação spin-órbita e a magnitude do desdobramento dos níveis varia de 50 a 400 cm^{-1} ($H_{ee} > H_{LS} > H_{CC}$).

Campo cristalino médio: Este caso é típico dos elementos pertencentes à família do grupo do ferro, ou seja, configuração $3d^n$. A camada $3d$ passa a ser a mais externa e interagente aos íons mais próximos, devido à perda parcial de seus elétrons e da perda total dos elétrons da camada $4s$. Em compostos dopados com íons metais de transição, a interação elétron-elétron é sempre mais intensa, prevalecendo em relação ao potencial do campo cristalino e a interação spin-órbita nesta ordem. Neste caso os desdobramentos dos níveis de energia do íon livre correspondem a uma magnitude de 10000 a 20000 cm^{-1} ($H_{ee} > H_{CC} > H_{LS}$).

Campo cristalino forte: São compostos dopados com íons metais de transição com números atômicos entre 21 e 29, 40 a 47 e 72 a 79. Neste caso, o desdobramento do campo cristalino é superior ao acoplamento spin-órbita e pode ser equiparado sobre a interação elétron-elétron, pois em geral possuem a mesma ordem de magnitude. Para este caso, os desdobramentos dos níveis de energia do íon livre têm uma magnitude superior a 20000 cm^{-1} ($H_{CC} \geq H_{ee} > H_{LS}$).

O íon impureza utilizado para este estudo é o Cr^{3+} , que pertence ao grupo do ferro ($3d^n$) e possui a configuração eletrônica $3d^3$. A interpretação das possíveis simetrias que possam vir a ser predominante no cristal contribui para um melhor entendimento do composto formado e das propriedades ópticas investigadas a partir das espectroscopias óptica e fotoacústica.

1.2 Tipos de simetria

Ao considerarmos um íon livre em presença da rede cristalina, o seu sítio de ocupação apresenta distribuições que podem ser definidas por potenciais de simetrias próximas da representação cúbica, dentre as quais estão as simetrias tetraédrica e octaédrica. Estas simetrias são as mais utilizadas para uma melhor descrição das vizinhanças do campo cristalino, embora sempre representem idealizações da simetria em torno do sítio de ocupação do íon dopante. A figura 1.1 ilustra estas duas simetrias mais comuns.

O sítio de simetria tetraédrica possui os quatro íons ligantes dispostos nos vértices de um cubo alternadamente e com cargas opostas ao íon dopante. O mesmo ocorre para o sítio de simetria octaédrica, onde os íons ligantes encontram-se nas posições $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$, com o íon metal de transição posicionado na origem da simetria [9]. Esta última simetria é de nosso interesse, tendo em vista a característica de ocupação do íon Cr^{3+} no $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

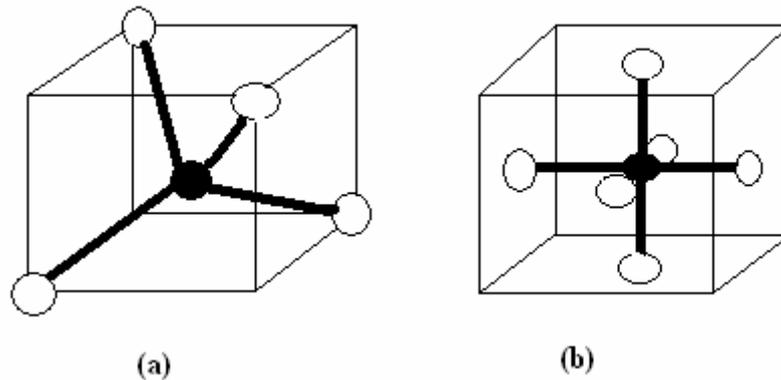


Figura 1.1: Estrutura do sítio tetraédrico (a) e octaédrico (b).

1.3 Parâmetros de Racah (B e C), Campo Cristalino (Dq) e de acoplamento spin-órbita (ξ).

Partindo do hamiltoniano (1.6), e de acordo com a literatura [6]-[8], podemos definir os parâmetros B , C , Dq e ξ , associados a cada uma das interações presentes na rede cristalina, como descrito abaixo:

$$\begin{array}{cccc}
 H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{CC} & & & (1.8) \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\
 B, C & \xi & Dq &
 \end{array}$$

A distribuição dos íons ligantes em conjunto com as freqüências das vibrações atômicas define o reagrupamento na estrutura cristalina em torno do íon dopante. Os parâmetros de Racah (B e C) denotam o grau de covalência da ligação entre os íons dopantes e os ligantes, pois indicam a energia de repulsão intereletrônica que promove o desdobramento dos termos para o íon impureza na estrutura do composto e são originários da hamiltoniana H_{ee} . A medida em que o valor de B diminui, mais intenso torna-se o campo cristalino na presença do íon livre.

As interações entre o momento orbital e momento de spin do íon promovem a separação de termos adicionais dos íons dopantes, estes termos são definidos pelo parâmetro de acoplamento spin-órbita ξ e são oriundos da hamiltoniana H_{LS} .

Para cada íon dopante presente na rede cristalina, haverá sempre a presença do campo cristalino, o valor de separação dos termos de energia do íon na medida em que ocorre sua interação com o campo cristalino é definido pelo parâmetro de campo cristalino Dq , que são derivados da hamiltoniana H_{CC} .

1.4 Degenerescência do orbital d em sítios coordenados

O comportamento do íon livre (na ausência do campo cristalino) é caracterizado pela configuração eletrônica da subcamada $3d^n$ a qual possui cinco orbitais com a mesma energia. Os cinco orbitais de mesma energia são denominados d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} . Suas ilustrações são apresentadas conforme a figura 1.2 e podemos considerá-las inscritas em uma simetria cúbica, a princípio, sem distorções. Ao considerarmos o íon dopante na presença do campo cristalino, a distribuição dos íons ligantes define os tipos de simetria nas vizinhanças do dopante. Estas simetrias podem ser tetragonais, ortorrômbricas, hexagonais, monoclônicas, triclônicas ou trigonais e a já citada cúbica. Entretanto, estas simetrias representam apenas aproximações das verdadeiras estruturas cristalinas dos materiais e devemos sempre levar em conta as possíveis distorções causadas pelas imperfeições das distribuições dos íons ligantes ao longo dos rearranjos estruturais da rede, característicos de cada composto.

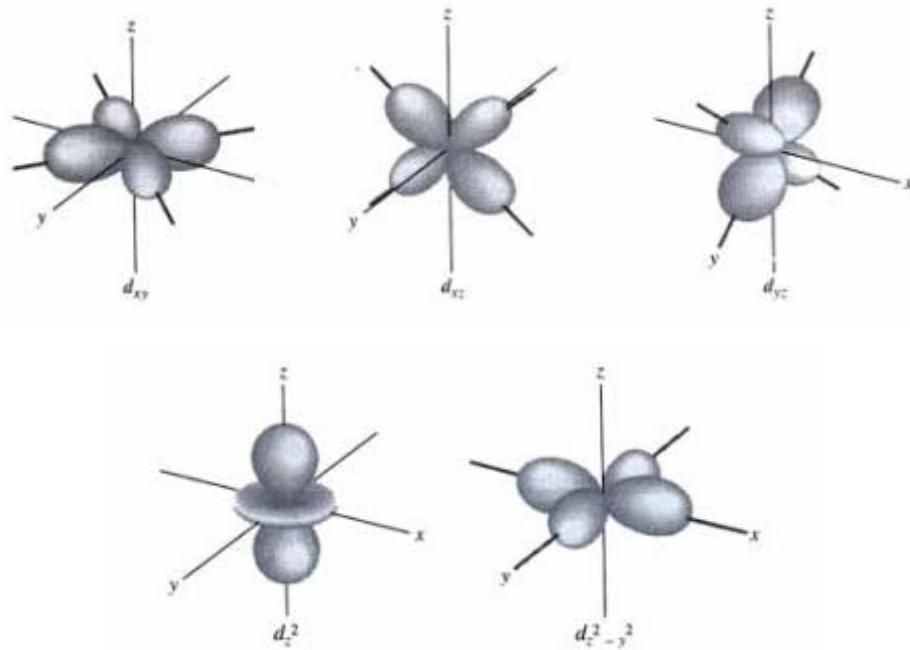


Figura 1.2: Os sistemas de eixos cartesianos e a representação dos orbitais d .

Ao incluirmos as distorções presentes na distribuição dos ligantes em torno do íon dopante podemos tratar o problema com potenciais de mais baixa simetria que perturbam o campo cúbico. Para uma aproximação em primeira ordem, empregamos os potenciais associados as simetrias octaédrica e tetraédrica descritas anteriormente. Conseqüentemente, os novos desdobramentos nos níveis de energia do íon dopante estão associados a estas simetrias.

Partindo do campo cristalino octaédrico, os íons com configurações eletrônicas $3d$ desdobram-se em dois níveis de energia. Um desses dois níveis é triplamente degenerado (t_{2g}) e possui uma energia inferior ao nível energético inicial (não-desdobrado) enquanto que o outro nível tem uma energia superior e é duplamente degenerado (e_g). Pelo modelo da Teoria do Campo Cristalino o valor do nível inicial de energia com simetria cúbica é definido como igual a $10 Dq$. O nível triplamente degenerado possui um fator $6 Dq$ e o duplamente degenerado um fator $4 Dq$. Esta situação é ilustrada na figura 1.3.

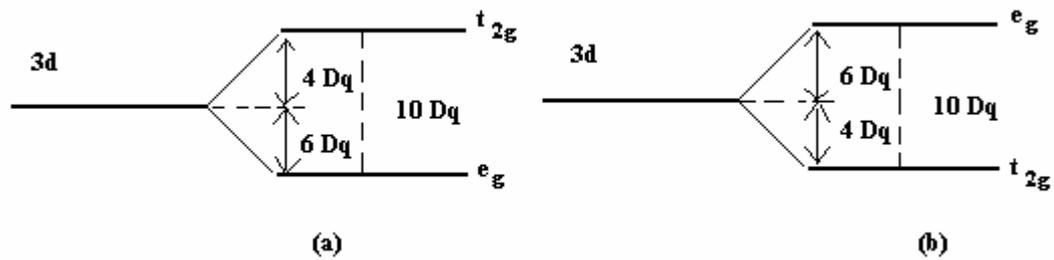


Figura 1.3: Desdobramento dos níveis de energia de um íon em um campo de simetria (a) tetraédrica e (b) octaédrica, com configuração eletrônica 3d.

Para o campo cristalino tetraédrico, podemos inverter os fatores em relação aos tipos de desdobramentos citados, devido a reconfiguração dos íons ligantes nos potenciais de simetria mais baixos que perturbam o campo cúbico. Vale mencionar que o parâmetro de campo cristalino Dq está vinculado intimamente com a carga efetiva dos ligantes, o valor médio do raio orbital r e da distância ligante-dopante R , conforme descrito a seguir [6]-[9].

$$Dq = \left[\frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle_{3d}}{6(4\pi\epsilon_0)R^5} \right]$$

1.5 Propriedades ópticas do íon dopante Cr^{3+}

O íon Cr^{3+} apresenta uma configuração eletrônica d^3 e podemos encontrar o termo fundamental de energia a partir dos valores dos momentos angulares atômicos resultantes (L) os quais podem ser descritos pelos valores dos números quânticos orbitais (l) dos elétrons. Deste modo, temos:

Para um elétron: $l = s, p, d, f, g \dots (0, 1, 2, 3, 4 \dots)$

Para um átomo: $L = S, P, D, F, G \dots (0, 1, 2, 3, 4 \dots)$

Os números quânticos magnéticos orbitais para os elétrons (m_l) são descritos pela regra de Hund e existem $(2l + 1)$ valores para m_l . No caso da configuração

eletrônica d^3 , o valor de l é igual a 2 e, conseqüentemente, obtemos cinco valores possíveis para m_l , ou seja:

$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2 \quad (1.8)$$

Por sua vez, o número quântico magnético orbital atômico para o estado fundamental é dado por:

$$M_L = \sum m_l = 2 + 1 + 0 = 3 \quad (1.9)$$

como o maior valor possível para o momento angular atômico é igual a M_L para o estado fundamental, logo $L = 3$, o que corresponde a configuração F . O número quântico magnético de spin atômico é dado por:

$$M_S = \sum m_S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad (1.10)$$

e o valor do número quântico de spin resultante do átomo é $3/2$. Assim temos que a multiplicidade de spin, dada por $2S + 1$, é igual a 4 e o termo fundamental de energia do íon livre de Cr^{3+} é o 4F .

Os desdobramentos dos estados de energia oriundos da presença do campo cristalino são dados pelos parâmetros Dq , B e C , quanto correlacionados e descritos no Diagrama de Tanabe-Sugano para uma configuração d^3 [10], mostrado na figura 1.4.

O desdobramento do termo fundamental 4F fornece os estados ${}^4A_2({}^4F)$, ${}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4T_1({}^4F)$. As transições eletrônicas entre esses estados geram sempre bandas largas de absorção. Em seguida, o segundo termo de energia no diagrama de Tanabe-Sugano é o 4P , que por sua vez origina o estado ${}^4T_1({}^4P)$. Mais acima no diagrama, temos o terceiro termo de energia, 2G , que se desdobra em quatro estados: ${}^2E({}^2G)$, ${}^2T_1({}^2G)$, ${}^2T_2({}^2G)$ e ${}^2A_1({}^2G)$. As transições eletrônicas entre os estados ${}^4A_2({}^4F)$ e ${}^2E({}^2G)$ dão origem a bandas mais estreitas no espectro devido a dependência de energia com o campo cristalino e pela mesma configuração t_e .

Podemos observar que para as transições cujos valores correspondem a $Dq/B > 2,3$, a intensidade do campo cristalino é forte e, neste caso, o primeiro estado excitado é o ${}^2E({}^2G)$. Para valores de $Dq/B < 2,3$ a intensidade do campo cristalino é fraca e o estado ${}^4T_2({}^4F)$ corresponde ao primeiro estado excitado.

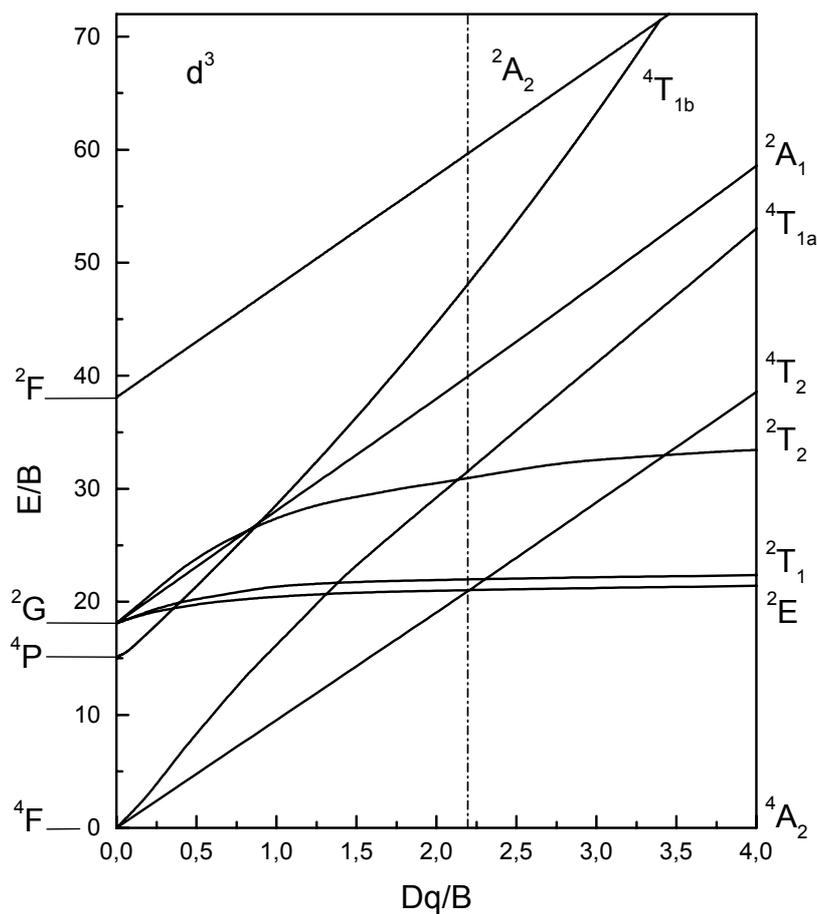


Figura 1.4: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^3 [10].

Capítulo 2

PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta parte, abordaremos as técnicas experimentais utilizadas e os procedimentos necessários realizados ao longo deste trabalho. Mais especificamente, nas seções seguintes, apresentamos as técnicas de difração de raios X, a espectroscopia de fotoluminescência e a espectroscopia fotoacústica.

2.1 Difração de raios X

2.1.1 Descrição da técnica

A difração de raios X é uma técnica que serve para a caracterização estrutural da amostra (teste de qualidade), após o processo de sintetização e tratamento térmico da mesma. A análise dos resultados é feita comparando com àqueles existentes na literatura. O difratograma nos mostra estes resultados graficamente através da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento. Este difratograma é único para cada composto.

O espalhamento dos feixes de raios X pelos átomos da rede cristalina é causado pelo arranjo estrutural da rede cristalina do composto, onde, considerando os planos atômicos com distâncias interplanares d e os ângulos de reflexão dos feixes incidentes iguais aos ângulos de incidência, é definida a seguinte relação (Lei de Bragg):

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é o múltiplo de comprimento de onda e θ o ângulo formado pelo feixe incidente com os planos atômicos da amostra (ângulo de difração). Os múltiplos do comprimento de onda na equação 2.1, configuram a diferença de caminho óptico entre a reflexão do feixe

pelos planos vizinhos, resultando para dois raios paralelos incidentes em um cristal o fenômeno de interferência construtiva [11]. Os picos de intensidade identificados no difratograma correspondem aos planos de difração quando a lei de Bragg é satisfeita. Para a identificação das distâncias interplanares, características da amostra, é necessário a obtenção dos valores dos ângulos para cada um dos máximos de intensidade de radiação, a utilização da lei de Bragg e o emprego de um programa relativamente simples para efetuar os cálculos e obter os valores de “d” da estrutura cristalográfica. Quando os átomos da estrutura do composto estão espacialmente distribuídos e o comprimento de onda da radiação incidente possui dimensões próximas do espaçamento entre as camadas atômicas, temos assim, a condição propícia para o fenômeno da difração [12]. Esta situação é ilustrada na figura 2.1

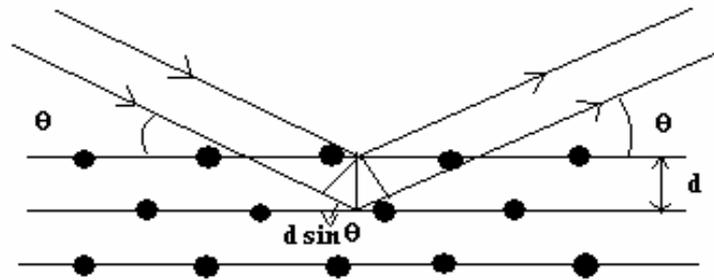


Figura 2.1: Difração de raios X.

A identificação das fases formadas, ao longo da estrutura, é obtida através de estudos comparativos entre os valores das intensidades do difratograma padrão da amostra, disponível na literatura (tabelas de dados JCPDS), com as linhas de difração obtidas das amostras sintetizadas para estudos.

2.1.2 Descrição do equipamento

O equipamento utilizado para o levantamento dos dados necessários para a caracterização do composto foi o difratômetro de pó X Pert Pro Paynalitcal, com fonte de 40kV e 40mA, equipado com tubo de cobre e comprimento de onda de

emissão em $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Definindo I_i como a intensidade da i -ésima linha de difração e I_0 como a intensidade da linha de maior intensidade presente no espectro de difração, podemos identificar a razão $I = I_i/I_0$ para cada ângulo de difração. O detector do difratômetro obtém estes dados, ao percorrer a trajetória circular característico do equipamento, em passos de $0,05^\circ$ e permanecendo, após cada passo, estático por 1 segundo. Dessa forma, são registrados 1801 pontos em uma varredura com intervalo entre 10 e 100° . Estes dados peculiares de cada composto são confrontados com os dados da Base Internacional de Dados (JCPDS). O esquema da figura 2.2 ilustra o equipamento utilizado.

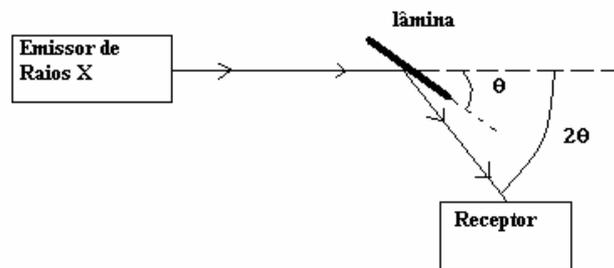


Figura 2.2: Ilustração do sistema experimental utilizado para a difração de raios X.

2.2 Espectroscopia óptica

2.2.1 Descrição da técnica e do equipamento

Os diversos compostos que são capazes de absorver a energia incidente, após um determinado intervalo de tempo, emitem radiação para o ambiente em comprimentos de onda distintos do que foi absorvido pelo próprio material. A presença desta propriedade caracteriza o fenômeno da luminescência. A fluorescência normalmente se refere a transições permitidas e fosforescência a proibidas. O termo fosforescência é mais empregado na Química Orgânica onde há transições terminantemente proibidas por spin, daí o tempo muito longo. Nas estruturas condensadas rígidas há sempre uma quebra da interdição por perturbações do campo cristalino nas funções atômicas.

O espectrômetro é o equipamento utilizado para o levantamento de informações sobre a simetria do sítio de ocupação do dopante, auxiliando no estudo das propriedades luminescentes do composto. Como a fonte excitadora utilizada no espectrômetro para este estudo é emissora de fótons, a luminescência do composto passa a ser denominada de fotoluminescência [11].

2.2.2 Mecanismos da fotoluminescência

Conforme visto na seção anterior, o processo de absorção de energia por um material ocorre quando parte da radiação eletromagnética é adquirida pelo sistema, onde os íons são elevados para estados excitados. Além disso, parte da energia é perdida por radiação térmica para o ambiente, devido a relaxação vibracional da rede cristalina. Na figura 2.3 podemos observar que o processo de absorção (ou excitação) exige uma considerável quantidade de energia para alcançar os estados excitados. Como parte dessa energia é perdida na forma vibracional, conseqüentemente, os comprimentos de onda das bandas de absorção (ou excitação) nos espectros ópticos possuem valores inferiores àqueles das mesmas bandas nos espectros de emissão [13].

Na seção anterior mencionamos que os processos de fluorescência e fosforescência só diferem pelos tempos de vida envolvidos. Na verdade, o tempo de vida de um íon excitado pela absorção de radiação está relacionado aos mecanismos que proporcionam o decaimento do mesmo do estado excitado para o estado fundamental. O decaimento de um íon ocorre de dois modos: na forma de emissão radiativa e não radiativa. A emissão radiativa ocorre quando os íons excitados retornam para o seu estado fundamental, emitindo radiação eletromagnética. Por sua vez, o processo de emissão não-radiativa ocorre quando os íons ao retornarem para o estado fundamental emitem fônons que são as vibrações mecânicas na rede [14].

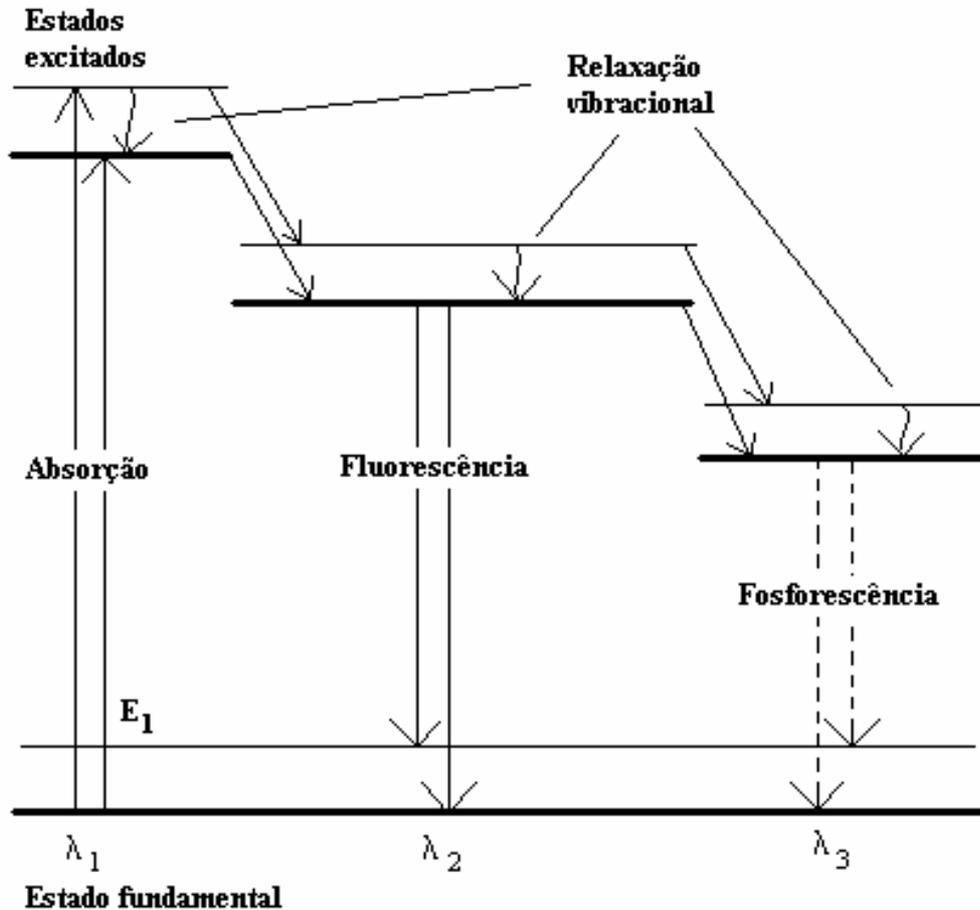


Figura 2.3: Níveis de energia para o sistema fotoluminescente.

2.2.3 Emissão luminescente

As medidas de emissão luminescente, conforme ilustrado na figura 2.4, foram realizadas a partir da utilização de uma fonte luminosa policromática (1), onde a luz emitida é convergida por uma lente, modulada em amplitude por um modulador eletromecânico Princeton Applied Research 191 (chopper) (2) que transmite um sinal de referência para o detector síncrono (lock-in) (3) modelo EGG 5209. Em seguida, a luz incidente passa pela fenda de entrada do primeiro monocromador (4), Action Research Corporation modelo AM505F, o qual está com um valor fixo preestabelecido com a finalidade de selecionar o comprimento de onda da radiação incidente. Este valor corresponde a uma região do espectro em que a absorção pela amostra é possível. Na fenda de saída do primeiro monocromador, a luz, já

modulada e com comprimento de onda fixo e preestabelecido, incide sobre a amostra (5).

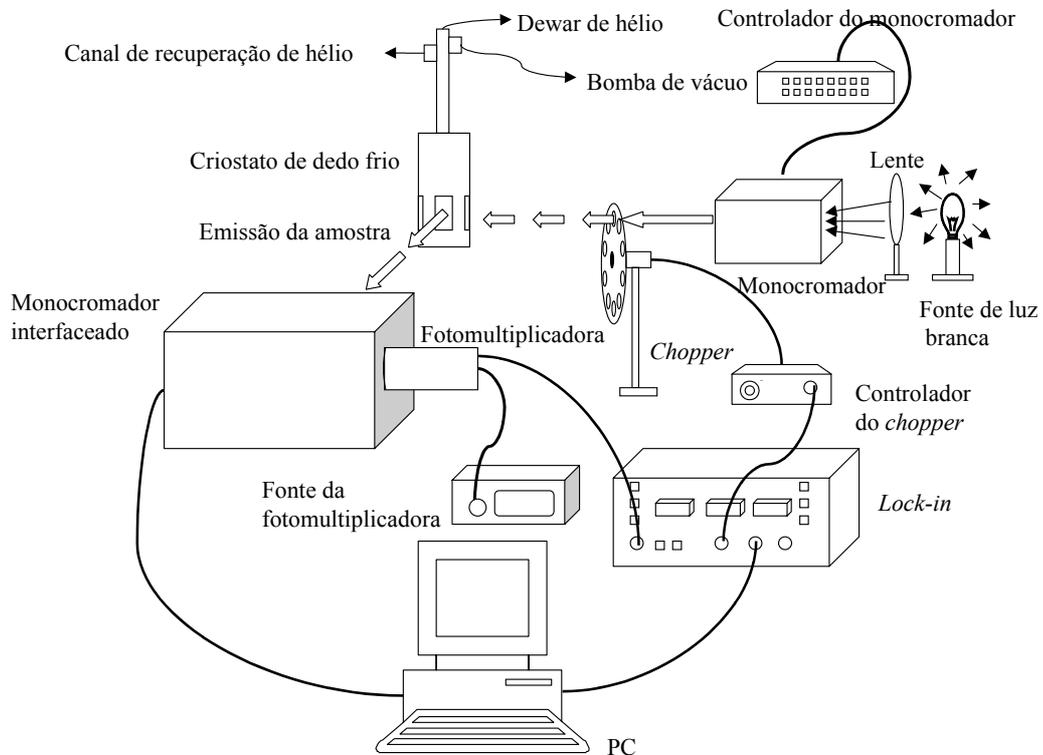


Figura 2.4: Esquema do sistema experimental utilizado para medidas de espectroscopia de fotoluminescência em temperatura ambiente e em baixas temperaturas e excitação [15].

A amostra emite um sinal espalhado que é focalizado na fenda de entrada do espectrômetro (monocromador interfaceado) (6). O espectrômetro empregado também é de fabricação da MacPherson modelo 2061, que por sua vez, faz a varredura do espectro na região do visível e do infravermelho próximo. O sinal da amostra após a varredura das regiões espectrais é detectado por uma fotomultiplicadora RCA 31034 acoplado na saída do espectrômetro e enviado para o detector síncrono "lock-in". O lock-in compara o sinal de referência do "chopper" com o sinal da fotomultiplicadora e, se as frequências dos dois sinais forem as mesmas, este sinal é amplificado e retificado. Na sequência, o sinal é enviado para um microcomputador (7) onde é processado e analisado.

O espectro de fluorescência ou emissão luminescente é representado por um gráfico do sinal emitido pela amostra em função do comprimento de onda da luminescência. Nestes gráficos são analisados os comportamentos das transições

ópticas, associando as mesmas aos respectivos centros de emissão no material. Pode-se observar, em muitos casos, a superposição entre as bandas das emissões fotoluminescentes de diversos centros característicos da amostra. Conseqüentemente, estas superposições podem dificultar a determinação exata do valor do comprimento de onda associado ao pico de uma dada transição eletrônica. Estas superposições são causadas também pelos modos normais de vibração da rede cristalina.

Para uma melhor definição dos máximos das bandas e, respectivamente, dos comprimentos de onda dos picos de emissão fotoluminescente da amostra, é necessário à realização de medidas em baixas temperaturas. Durante a realização das medidas a baixas temperaturas usamos um criostato de fluxo contínuo Super Tran Continuous Flow Systems, modelo ST-100m, da Janis Research Company, o qual permite o rápido resfriamento do local onde se encontra a amostra. Antes do resfriamento do sistema, realiza-se o vácuo com uma bomba difusora, com o objetivo de retirar o ar circundante localizado na cavidade onde fica a amostra. Este vácuo é feito em duas etapas: inicialmente uma bomba mecânica é ligada e baixa a pressão do sistema difusora-criostato até 10^{-3} torr, em seguida esta bomba é desligada e a bomba difusora entra em operação e reduz a pressão até 10^{-6} torr. Finalmente o hélio líquido é introduzido no interior do criostato. Uma segunda bomba mecânica também é usada para favorecer a circulação do hélio líquido reenviando o gás para o sistema de recuperação. Os equipamentos empregados neste tipo de medida estão mostrados na foto do laboratório (ver figura 2.5).

2.2.4 Excitação da fotoluminescência

Os espectros de excitação da fotoluminescência foram obtidos com o mesmo arranjo experimental ilustrado na figura 2.4. Normalmente estes espectros são obtidos após a obtenção dos primeiros espectros de emissão da amostra. Nas medidas de excitação da fotoluminescência, fixa-se no espectrômetro o comprimento de onda correspondente a emissão luminescente da amostra e realiza-se a varredura de espectro com o primeiro monocromador. Deste modo, obtém-se um espectro que corresponde ao comportamento da emissão luminescente em função

do comprimento de onda da luz que incide sobre a amostra. Em geral, o espectro de excitação deve ser corrigido pela curva de emissão da lâmpada, junto a do monocromador. Assim sendo, esta medida também deve ser realizada para obtermos as posições corretas dos máximos das bandas de excitação.

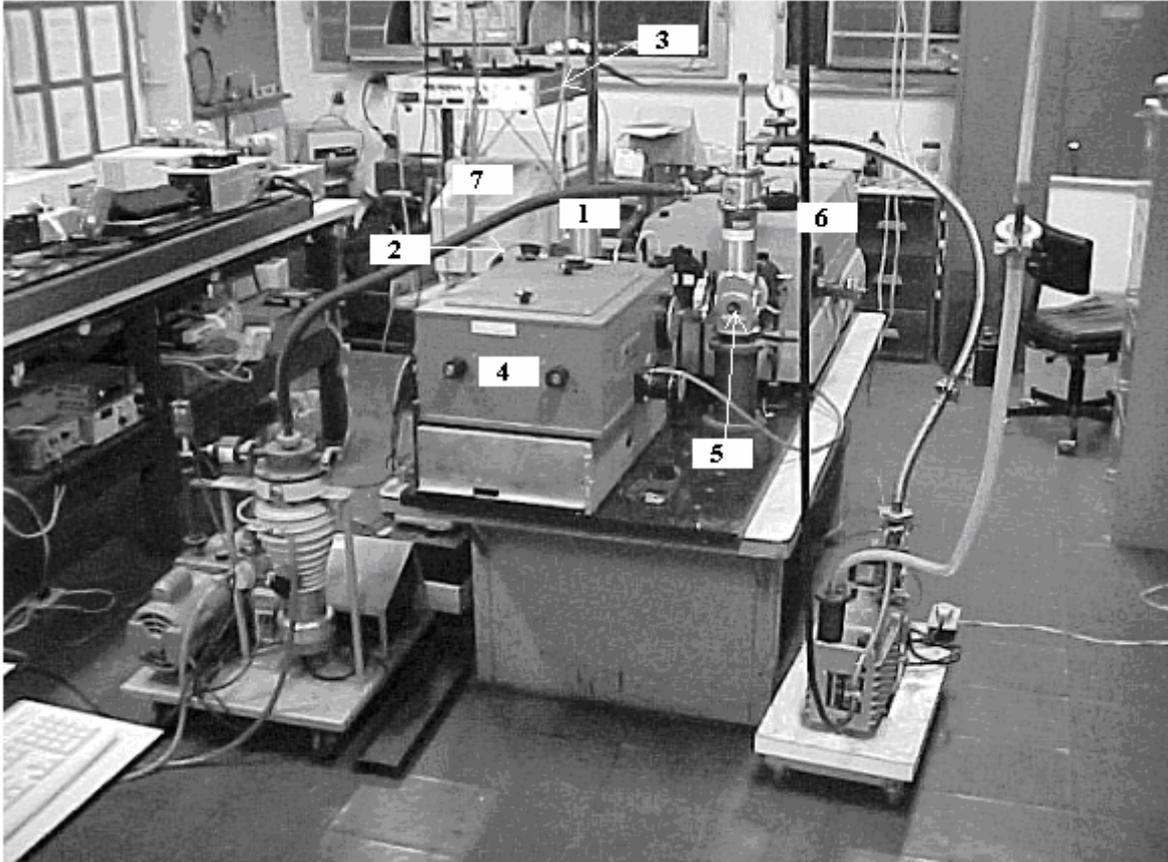


Figura 2.5: Laboratório de óptica dos sólidos IF-UFRJ.

2.3 Espectroscopia fotoacústica

2.3.1 Descrição da técnica

Na literatura, o primeiro registro sobre o efeito fotoacústico foi feito em 1880, por Alexander Graham Bell que ao modular em amplitude a radiação solar incidente em uma câmara fechada com um sólido em seu interior, percebeu a propagação de ruídos acústicos em um tubo conectado a câmara, devido à exposição do sólido a luz ambiente. O mesmo efeito se obteve com líquidos e gases. Bell evidenciou que a

intensidade do sinal acústico era correspondente ao efeito de absorção óptica do material [16]-[17]. Os recursos tecnológicos de época inviabilizaram a continuidade dos estudos sobre este efeito.

Na década de 30, com o desenvolvimento industrial, houve uma tímida retomada dos estudos sobre o efeito fotoacústico, voltado, principalmente, para a detecção de elementos poluentes em gases [18]. Quase um século após os trabalhos de Graham Bell e com o desenvolvimento e utilização dos lasers, o efeito fotoacústico passou a ter destaque, pois os modelos teóricos passaram a corresponder positivamente com a maioria dos resultados experimentais [19]. A espectroscopia fotoacústica permite a obtenção e o estudo do sinal fotoacústico gerado pela amostra, através de três mecanismos básicos [20]: a difusão térmica, o efeito termoelástico e a expansão térmica, descritos sucintamente a seguir:

a) Difusão térmica

No mecanismo de difusão térmica, a radiação modulada e incidente sobre a amostra é absorvida pela mesma e convertida em seu interior em energia térmica. Com o processo de difusão, esta energia atinge a superfície do material fronteira com o gás e o calor transferido para a fina camada circundante ao material irá expandir e comprimir o gás restante e presente na célula fotoacústica. Esta fina camada de gás opera como um pistão acústico. Deste modo, o processo de expansão e contração gera o sinal fotoacústico. A densidade da amostra, assim como o calor específico, condutividade térmica e a intensidade da radiação incidente absorvida pela mesma, vão influenciar na amplitude do sinal emitido pelo material. A figura 2.6 representa o comportamento da amostra sob o mecanismo de difusão térmica.



Figura 2.6: Ilustração do mecanismo de difusão térmica.

b) Efeito termoelástico

No mecanismo do efeito termoelástico, a energia térmica não é difundida uniformemente pela amostra, devido ao gradiente de temperatura originado no interior da amostra e perpendicular ao plano da mesma. A difusão heterogênea de calor pelo interior da amostra ocasiona em distintas dilatações térmicas pelos diversos planos do material e o sinal fotoacústico é gerado pelas vibrações nas direções perpendiculares aos planos da amostra. A influência do mecanismo do efeito termoelástico sobre a amostra está ilustrado na figura 2.7.

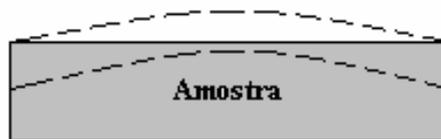


Figura 2.7: Ilustração do mecanismo do efeito termoelástico.

c) Expansão térmica

No mecanismo de expansão térmica, a amostra absorve a radiação incidente e converte em energia térmica, ocasionando um processo de expansão da amostra. Como a luz incidente é modulada, o material se expande periodicamente e promove uma variação de pressão sobre o gás no interior da célula fotoacústica. Estes pulsos são captados pelo microfone, gerando assim o sinal fotoacústico. Este mecanismo em geral é predominante em materiais cerâmicos dopados com metais de transição devido ao próprio comportamento do material já descrito. A figura 2.8 representa o comportamento da amostra submetida ao mecanismo de expansão térmica.



Figura 2.8: Ilustração do mecanismo de expansão térmica.

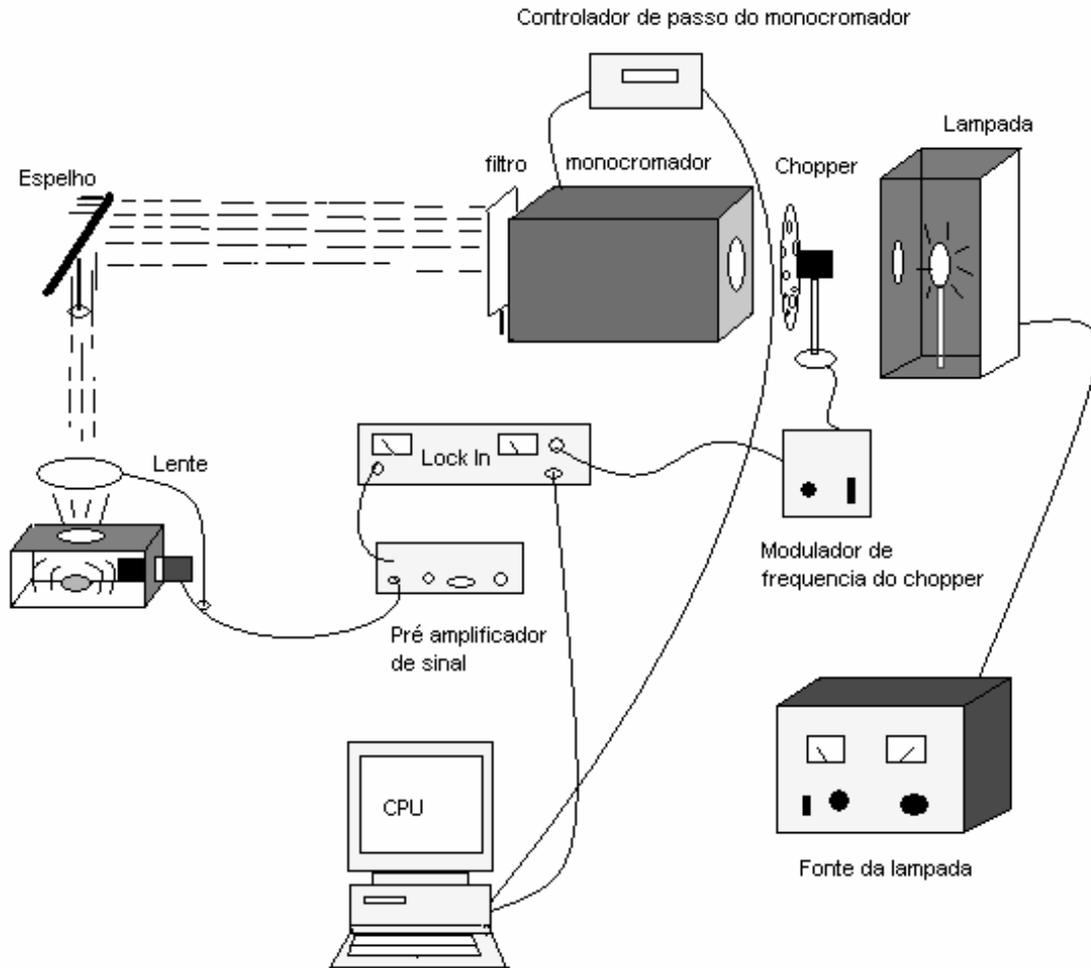


Figura 2.9: Ilustração do sistema experimental utilizado para as medidas de espectroscopia fotoacústica.

2.3.2 Descrição do equipamento

As medidas de espectroscopia fotoacústica, conforme ilustrado na figura 2.9, foram realizadas a partir da utilização de uma lâmpada de xenônio, marca Oriel, modelo 359, onde a luz emitida, passa por um monocromador Oriel, modelo 77250. Em seguida o feixe luminoso é modulado em amplitude por um modulador eletromecânico (chopper) Princeton Applied Research (PAR) modelo 192, que transmite um sinal de referência para o detector síncrono (lock-in) EGG da PAR, modelo 5210. A luz modulada atinge a amostra que se encontra no interior de uma célula fotoacústica e o sinal fotoacústico gerado no interior da célula é captado por um microfone de eletreto, dotado de um pré-amplificador, que envia os pulsos para o

detector síncrono que compara a frequência do sinal do microfone com a frequência de modulação do sinal de referência do chopper. Se ambos os sinais possuírem a mesma frequência, o sinal fotoacústico é amplificado e retificado, para que sejam eliminados os ruídos espúrios e assim, ele é enviado para um microcomputador onde é analisado e processado. Uma foto detalhada dos equipamentos empregados é mostrada na figura 2.10.

O espectro fotoacústico é representado por um gráfico da intensidade de sinal fotoacústico da amostra em função do comprimento de onda que atinge a amostra, e permite observar o comportamento das bandas de absorção ópticas não identificadas ou difíceis de serem detectadas na amostra, através de outras técnicas de espectroscopia.

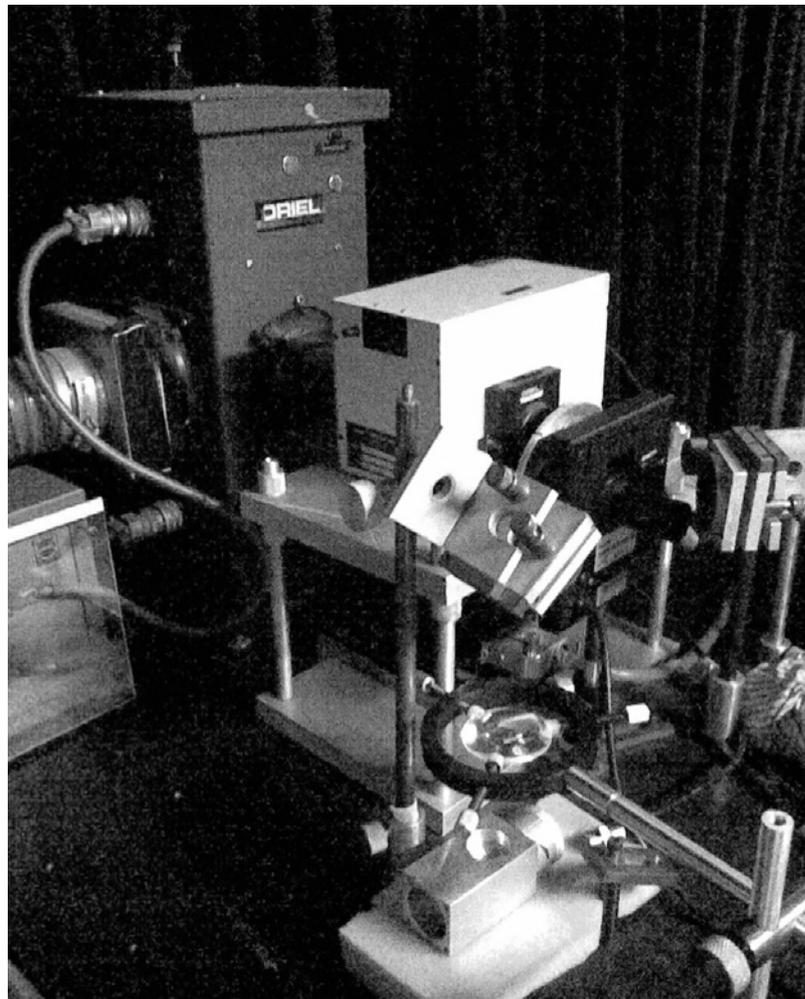


Figura 2.10: Laboratório de espectroscopia fototérmica do IFGW-Unicamp.

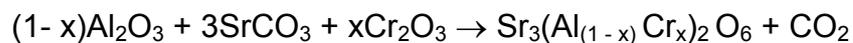
Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

Nesta parte, apresentamos os procedimentos para a sintetização do composto utilizado, o tratamento térmico realizado e os resultados obtidos com a caracterização das fases pela difração de raios X. Estes dados, depois de confrontados com os já existentes na literatura, definem se o composto formado apresenta uma ou mais fases formadas. Em seguida, apresentamos os resultados experimentais obtidos pelas diversas técnicas de espectroscopia óptica e as análises sobre as transições eletrônicas presentes nos espectros de emissão, excitação da fotoluminescência e absorção fotoacústica.

3.1 Preparação do composto

Para a elaboração do composto precursor $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ foi utilizado o método de difusão por estado sólido (Método de Difusão). Inicialmente, foram realizados os cálculos estequiométricos para o balanceamento dos compostos químicos envolvidos e para uma dopagem de 1% de íons de Cr^{3+} conforme a equação química a seguir:



onde $x = 0,01$. As massas dos óxidos utilizados foram:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,002442 \text{ g}$$

$$\text{SrCO}_3 = 0,003571 \text{ g}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,003677 \text{ g}$$

Em seguida, os óxidos foram misturados nas devidas proporções e macerados mecanicamente em um gral de ágata com um pistilo durante uma hora. Após a formação homogênea do composto, a mesma foi prensada sob duas

toneladas em uma prensa hidráulica em forma de pequenas pastilhas circulares de 10 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. As pastilhas foram colocadas em cadinhos de alumina e tratadas termicamente em um forno elétrico a pressão ambiente, em uma primeira etapa, com uma “rampa” de 4 horas (300°C/h) até 1300°C. Na segunda etapa, as pastilhas permaneceram por 6 horas na temperatura de 1300°C. Finalmente, na última etapa, o forno foi desligado por inércia e a amostra permaneceu dentro dele resfriando por 4 horas até a temperatura ambiente. Todas as etapas do processo de sintetização do composto estão ilustradas na figura 3.1

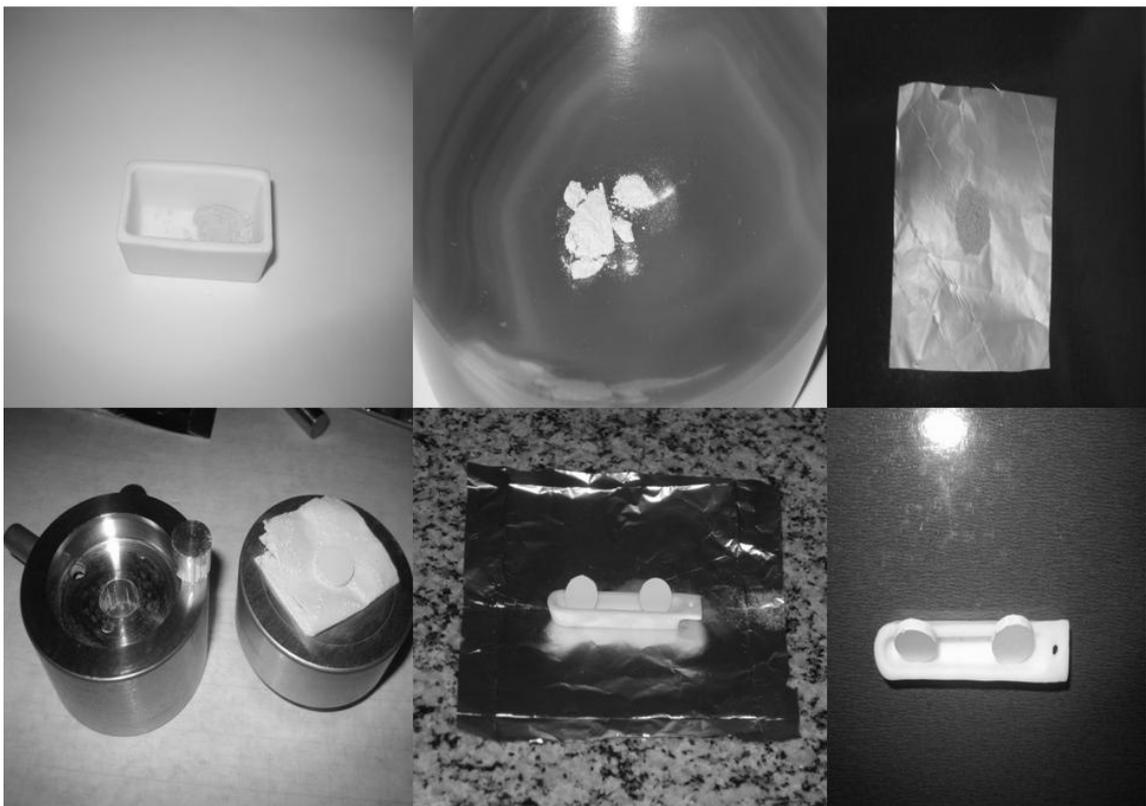


Figura 3.1: Imagens das etapas do processo de preparação da amostra $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ com 1% de íons de Cr^{3+} .

Após a elaboração do composto, parte-se para o estudo e caracterização da estrutura do material através da difração de raios X com o difratômetro de pó X'Pert PRO (Panalytical). Nesta análise, observaremos as propriedades estruturais da amostra após a preparação pelo método de difusão e o comportamento das proporções estequiométricas em função do tratamento térmico dado ao material. A relação entre estas duas etapas influenciará diretamente na formação do composto que poderá apresentar uma ou várias fases cristalinas, devido as propriedades

químicas e físicas dos componentes e fatores termodinâmicos do processo de síntese. Os dados obtidos nesta análise e confrontados com os existentes na literatura, permitem a identificação destas fases e a identificação de novas fases.

3.2 Difração de raios X

Após o preparo pelo método de difusão por estado sólido e o tratamento térmico, foi obtido o difratograma de raios X para o composto preparado. Os dados experimentais foram obtidos através de uma varredura angular entre 20° e 60° , pois esta é o intervalo com as intensidades características do composto, com um intervalo de tempo de dois segundos para cada passo de varredura, igual a $0,05^\circ$, e para a temperatura ambiente. Na figura 3.2 apresentamos o difratograma observado para o composto e o ajuste realizado pelo programa Origin. Os planos indicados na figura são aqueles associados a fase predominante no material preparado.

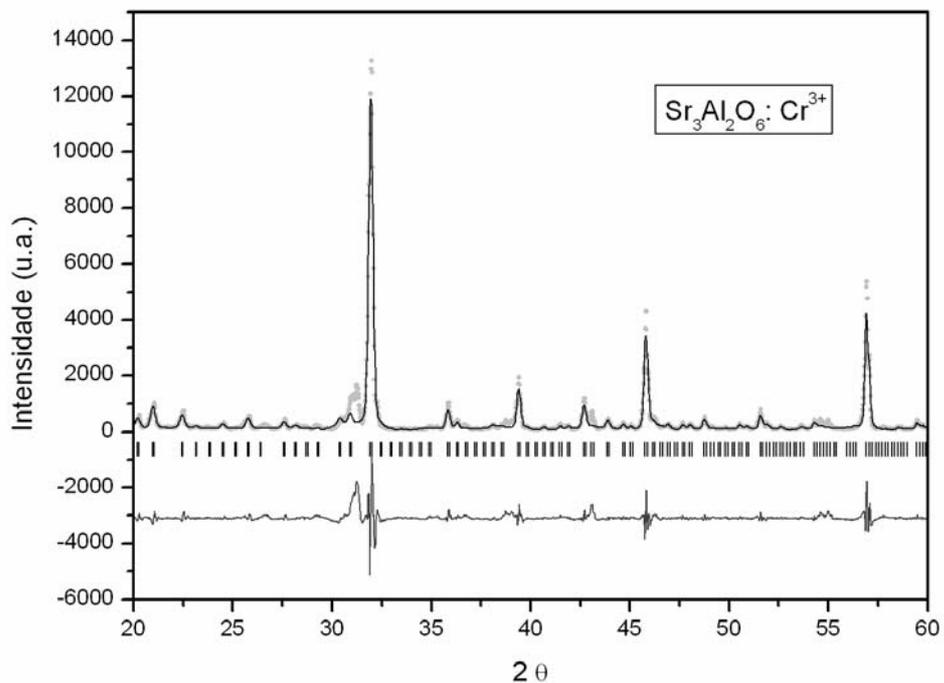


Figura 3.2: Difratograma do composto $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$.

A análise das linhas de difração, com os respectivos valores de contagem e as distâncias interplanares para o composto e as respectivas fases formadas foram obtidas a partir do programa DBWS TOOLS 2.0 [21] explicitadas na tabela a seguir.

Amostra Sr ₃ Al ₂ O ₆ : Cr ³⁺			Sr ₃ Al ₂ O ₆			Sr ₄ Al ₂ O ₇			Fase residual		
2θ	Cont.(1s)	d (Å)	Cont.(1s)	d (Å)	I (%)	Cont.(1s)	d (Å)	I (%)	Cont.(1s)	d (Å)	I (%)
20,34	590	4,36624							590	4,36624	55
21,11	1018	4,20937				1018	4,20937	60			
22,59	751	3,93567	751	3,93567	6						
24,63	313	3,61340	313	3,61340	2						
25,89	566	3,44029	566	3,44029	4						
26,72	240	3,33574				240	3,33574	14			
27,68	449	3,22221	370	3,22221	3	79	3,22221	4			
28,26	237	3,15692	237	3,15692	2						
29,33	210	3,04504	147	3,04504	1	63	3,04504	3			
30,50	497	2,93247	497	2,93247	4						
31,00	1204	2,88774	1204	2,88774	9						
31,04	1267	2,88106				1267	2,88106	76			
31,30	1673	2,85120				1673	2,85120	100			
32,04	13271	2,79239	13271	2,79239	100						
32,33	1063	2,76898				1063	2,76898	64			
33,53	108	2,67255				108	2,67255	6			
34,92	172	2,56778							172	2,56778	16
35,37	177	2,53762				177	2,53762	11			
35,80	595	2,50816							595	2,50816	55
35,93	1037	2,49738	1037	2,49738	8						
36,36	408	2,47054				408	2,47054	24			
36,52	216	2,46034	216	2,46034	2						
36,78	231	2,44485				231	2,44485	14			
38,18	266	2,35733				266	2,35733	16			
38,80	420	2,31926				420	2,31926	25			
39,08	396	2,30487				396	2,30487	24			
39,36	1076	2,28912							1076	2,28912	100
39,46	1945	2,28134	1945	2,28134	15						
39,88	199	2,25835							199	2,25835	18
40,75	166	2,21209							166	2,21209	15
41,56	276	2,17136				276	2,17136	16			
41,96	228	2,15045	200	2,15045	2	28	2,15045	2			
42,76	1197	2,11262	1197	2,11262	9						
43,15	724	2,09481	362	2,09481	3	362	2,09481	22			
43,95	449	2,05837	449	2,05837	3						
44,74	317	2,02475	317	2,02475	2						
45,10	202	2,00859	202	2,00859	2						
45,86	4316	1,97672	4316	1,97672	33						

Amostra Sr ₃ Al ₂ O ₆ : Cr ³⁺			Sr ₃ Al ₂ O ₆			Sr ₄ Al ₂ O ₇			Fase residual		
46,27	524	1,96043				524	1,96043	31			
47,02	216	1,93104				216	1,93104	13			
47,72	328	1,90416							328	1,90416	30
48,10	276	1,89010							276	1,89010	26
48,84	529	1,86364	529	1,86364	4						
49,86	146	1,82738				146	1,82738	9			
50,60	299	1,80242				299	1,80242	18			
51,64	790	1,76867	790	1,76867	6						
51,98	303	1,75766				303	1,75766	18			
52,68	202	1,73637							202	1,73637	19
53,68	228	1,70586				228	1,70586	14			
54,36	408	1,68649	408	1,68649	3						
54,66	445	1,67769				445	1,67769	27			
55,06	416	1,66717				416	1,66717	25			
56,98	5358	1,61495	5358	1,61495	40						
57,88	146	1,59223				146	1,59223	9			
58,58	180	1,57500				180	1,57500	11			
59,52	412	1,55168				412	1,55168	25			

Tabela 1: Linhas de difração obtidas para o composto dopado com Cr³⁺ (1%).

A análise realizada mostrou que a amostra preparada apresenta três fases: Sr₃Al₂O₆, Sr₄Al₂O₇ e uma fase residual desconhecida. A primeira fase, Sr₃Al₂O₆, possui as linhas mais intensas no difratograma e este fato indica que esta é a fase predominante. Devemos ressaltar que as intensidades relativas para esta fase têm valores baixos porque foram calculadas em relação ao valor experimental mais intenso ($\theta = 32,04$). Para as outras fases os valores relativos são mais elevados, pois as linhas predominantes (100%) possuem valores bem menores. Além disso, fizemos uma estimativa das porcentagens de cada fase presente no composto a partir da razão entre a intensidade integrada do difratograma de cada fase em relação a intensidade integrada total do difratograma. Os resultados mostraram que a fase principal presente na amostra, ou seja, o Sr₃Al₂O₆, corresponde a cerca de 70% do composto preparado. Por sua vez, o Sr₄Al₂O₇ e a fase residual desconhecida correspondem, respectivamente, a 25% e 5% do total.

A fase principal da amostra assume características de uma estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial *Pa3*, com parâmetros de célula unitária da rede

cristalina $a = b = c = 15,8556 \text{ \AA}$. Cada célula unitária do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ é constituída por seis anéis de tetraedros de AlO_4 flexionados e ligados a $(\text{AlO}_4)^{3-}$, seis anéis de tetraedros de AlO_4 flexionados e não-ligados a $(\text{AlO}_4)^{3-}$. A estrutura possui também oito anéis de Al_6O_{18} separados cada um, em torno de oito sítios, totalizando assim 48 átomos de Al e 144 átomos de O. As separações O – O para os tetraedros de AlO_4 se aplicam para os poliedros S_nO_n . Os átomos de Sr estão posicionados em ligações cruzadas com os anéis de AlO_4 e ocupam 56 posições de corpo centrado de 64 pseudo-células ($a' = a/4$). As oito pseudo-células vagas são situadas em $(1/8, 1/8, 1/8)$ e duas posições simétricas relacionadas. Os 16 átomos restantes de Sr e os 48 de Al ocupam os vértices das pseudo-células [22]. Na figura 3.3, o elemento Sr é representado pelos círculos e o elemento AlO_4 é representado pelos tetraedros hachurados, ambos presente no interior da representação de uma célula cúbica.

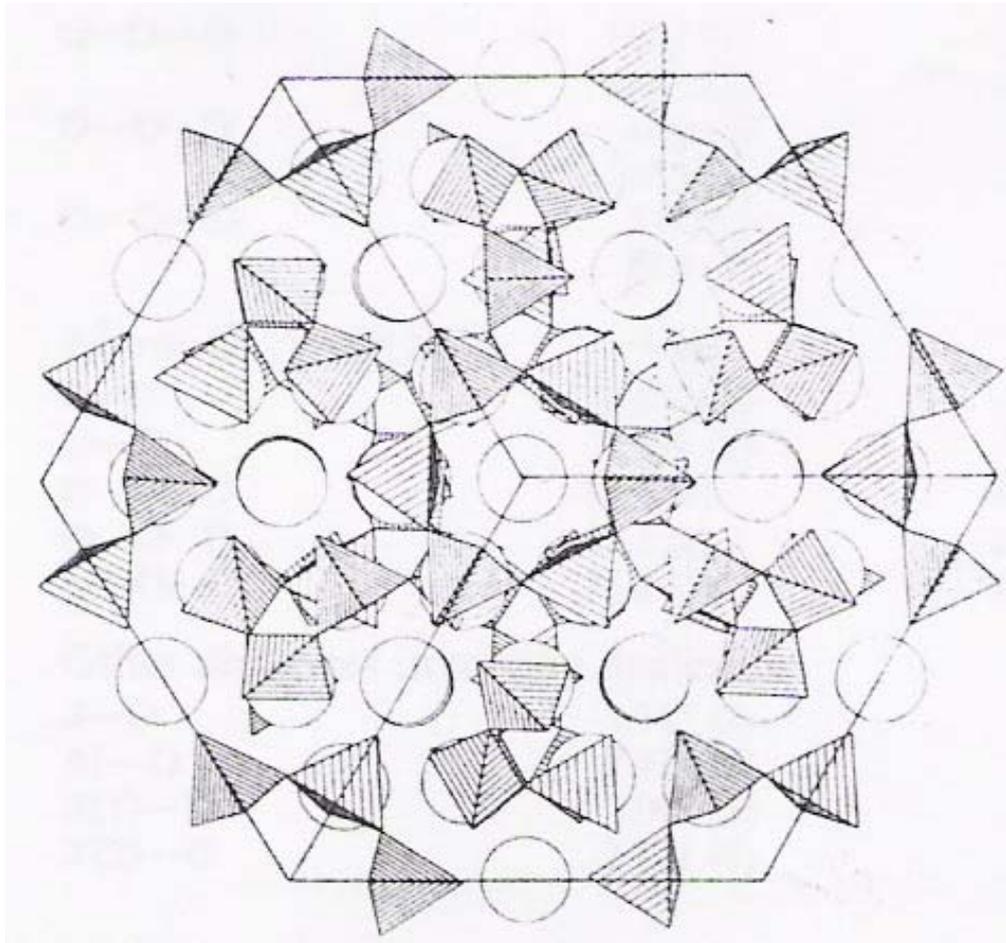


Figura 3.3: Ilustração da representação estrutural da célula unitária do composto $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [22].

3.3 Espectroscopias óptica e fotoacústica

Nesta seção apresentamos os principais resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia óptica, ou seja, espectroscopias de fotoluminescência e de excitação da fotoluminescência e espectroscopia fotoacústica, relacionada, principalmente, com a fase predominante na amostra preparada, a $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada com íons de Cr^{3+} em substituição aos íons de Al^{3+} . Além disso, realizamos a análise dos espectros a partir da Teoria de Campo Cristalino e dos Diagramas e Matrizes de Tanabe

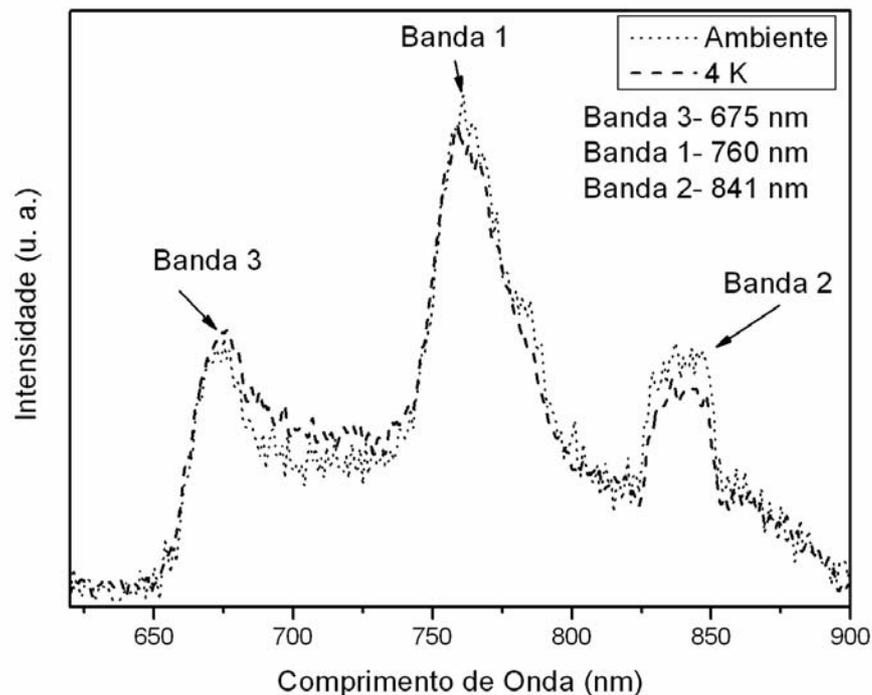


Figura 3.4: Espectro de emissão da amostra na temperatura ambiente e a 4 K.

A figura 3.4 mostra o espectro de fotoluminescência da amostra preparada nas temperaturas ambiente e 4 K e para um comprimento de onda de excitação de 500 nm. Na região entre 600 nm e 900 nm, ambos os espectros apresentam três bandas largas de emissão com seus baricentros em torno de 760 nm, 841 nm e 675 nm, as quais denominamos, respectivamente, bandas 1, 2 e 3. Estas três bandas de emissão observadas provavelmente são oriundas de três centros diferentes de íons

de Cr^{3+} , cada um em uma fase diferente existente em nossa amostra. A emissão predominante, ou seja, a banda centrada em 760 nm, a partir do cálculo de intensidade integrada, corresponde a aproximadamente 60% da área total do espectro, enquanto as bandas 2 e 3 correspondem, respectivamente, a 25% e 15%. Esta mesma proporção se mantém para o espectro de emissão da amostra a 4 K. Tendo em vista a predominância da banda 1, concentramos nossa atenção nesta banda porque a fase dominante na amostra é a $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (70%). Além disso, observamos o comportamento da banda 2, provavelmente relacionada com a fase secundária $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ (25%). Como a fase residual ainda não foi identificada e, provavelmente ela está associada a banda 3, preferimos não investigar esta emissão em um primeiro momento. Ainda nesta mesma figura, podemos observar que o espectro de fotoluminescência apresenta apenas pequenas mudanças quando se varia a temperatura de 300 K até 4 K. A principal mudança está relacionada a redução da meia largura das bandas no espectro.

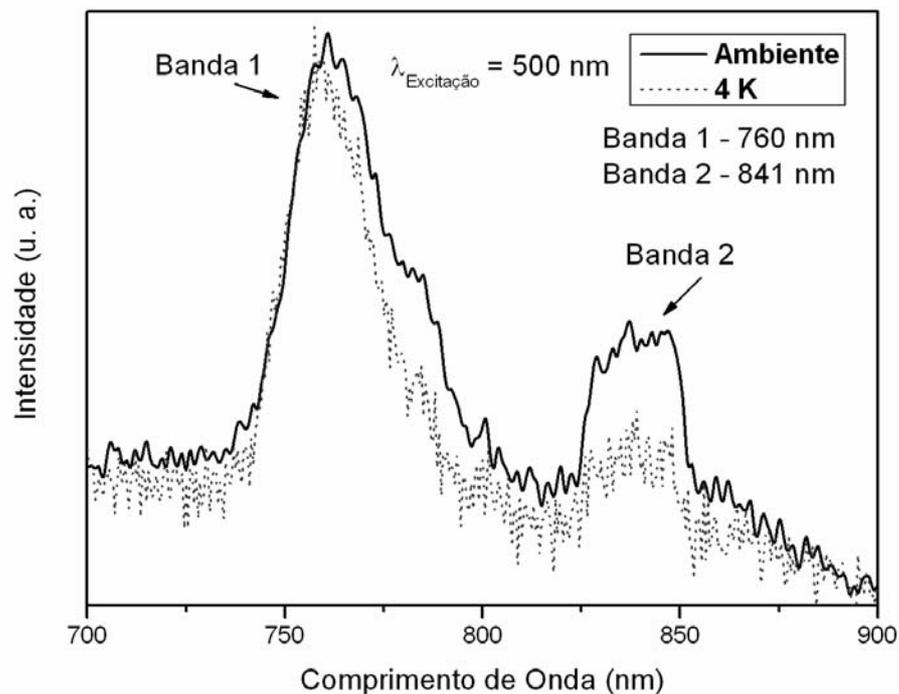


Figura 3.5: Espectro de emissão no intervalo de 700 nm a 900 nm na temperatura ambiente e a 4 K.

Na figura 3.5 mostramos o espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente e a 4 K para a região de comprimento de onda onde estão presentes apenas as bandas 1 e 2. A redução da meia largura das bandas é mais visível neste espectro. A banda 1, a temperatura ambiente, possui uma meia largura de 760 cm^{-1} enquanto a banda 2 tem uma meia largura de 500 cm^{-1} . Ao reduzir a temperatura para 4 K verificamos que as meias larguras das bandas 1 e 2 diminuem para 490 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , respectivamente. Esta diminuição está associada a redução das transições vibrônicas em baixas temperaturas. Além disso, observamos que a intensidade do máximo da banda em 760 nm permanece praticamente constante quando variamos a temperatura, entretanto o máximo da banda centrada em 838 nm sofre uma sensível redução. Isto pode ser observado quando comparamos a intensidade máxima da banda 2 em relação ao máximo da banda 1 nas duas temperaturas. Na temperatura ambiente, a intensidade máxima da banda 2 é aproximadamente 50% do valor da intensidade máxima da banda 1, enquanto que a 4 K esta razão cai para 30%. Este fato indica que a banda 2 é mais sensível as transições vibrônicas do que a banda 1 e, conseqüentemente, deve possuir uma razão Dq/B menor do que a da banda centrada em torno de 760 nm.

Em matrizes óxidas dopadas com íons de Cr^{3+} em sítios octaédricos, geralmente a intensidade do campo cristalino é intermediária ou forte, ou seja, $Dq/B > 2,3$, e o primeiro nível excitado é o ${}^2E({}^2G)$. A transição eletrônica ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ é caracterizada por uma linha estreita, pois ela envolve multiplicidades de spin diferentes e é uma transição proibida por dipolo elétrico. Ela ocorre principalmente devido às distorções existentes na rede hospedeira. Na temperatura ambiente, é muito difícil observar esta linha no caso de amostras policristalinas e elas são mais facilmente notadas em baixas temperaturas. Com esta finalidade, na figura 3.6 apresentamos o espectro de emissão a 4 K para duas resoluções espectrais diferentes, 1 nm e 2 nm, obtidas quando alteramos o valor da largura da fenda do espectrômetro. Observamos que, para o espectro com maior resolução, ocorre o aparecimento de duas linhas estreitas localizadas em 740 nm e 744 nm próximas a banda 1 e que estão associadas à transição puramente eletrônica ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$. A existência das duas linhas, denominadas linhas R (linhas de zero-fonon), é devido a distorção local em relação a simetria octaédrica causada pela introdução do íon

trivalente de Cr. Além disso, a banda 1 situada no lado de menor energia do espectro (maior comprimento de onda) e acompanhando a linha de zero-fonon pode ser identificada como a transição eletrônica permitida por multiplicidade de spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$. Do mesmo modo, a transição eletrônica (${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$) pode ser associada com a banda de emissão 2 centrada em torno de 841 nm. Embora não apresentemos a banda de emissão 3 (aproximadamente em 675 nm) da figura 3.4 nessas duas últimas figuras, esta transição também pode ser associada a esta banda. A transição eletrônica ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ não é facilmente detectada para a banda 2, entretanto julgamos que ela esteja situada em torno de 830 nm pois existe uma linha no espectro mais resolvido que se sobressai no lado de maior energia da banda apesar do nível de ruído.

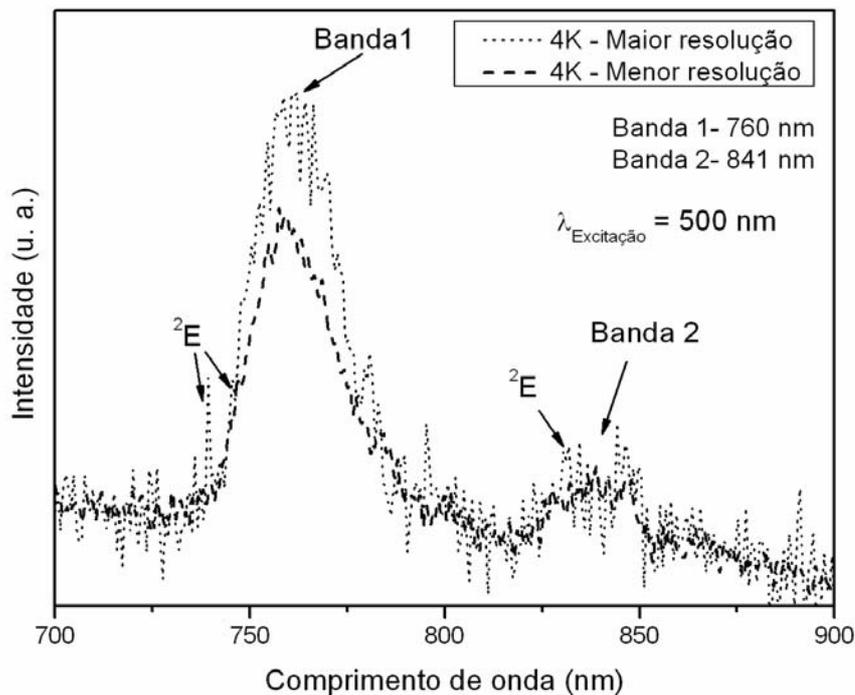


Figura 3.6: Espectro de emissão em baixas temperaturas para fenda estreita e fenda larga.

Na figura 3.7 apresentamos o espectro de excitação da fotoluminescência para a emissão centrada em 745 nm. Podemos observar neste espectro a existência de 3 bandas na região situada entre 400 nm e 525 nm. Por sua vez, na região situada entre 580 nm e 650 nm observamos uma banda com um máximo largo que

indica provavelmente a superposição de duas bandas de excitação. Ao realizarmos o ajuste do espectro com 6 bandas gaussianas conseguimos uma concordância satisfatória. Neste ajuste, as bandas gaussianas encontram-se centradas em 404 nm, 455 nm, 490 nm, 605 nm e 622 nm.

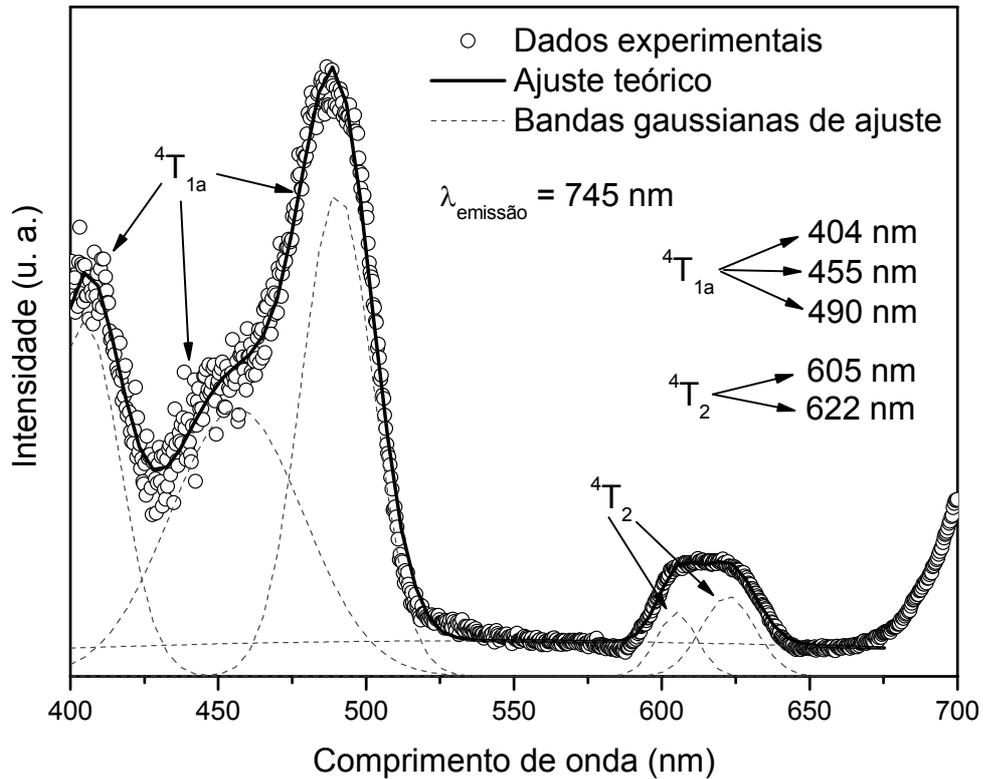


Figura 3.7: Espectro de excitação da fotoluminescência em temperatura ambiente.

Em princípio, para uma amostra óxida com apenas uma fase e dopada com íons trivalentes de Cr, o espectro de excitação deveria apresentar, nesta região, apenas duas bandas correspondendo as transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1a}({}^4F)$. Entretanto, este espectro está influenciado pelas bandas de excitação das outras duas fases do material. Em uma primeira análise as bandas situadas em 404 nm, 455 nm e 490 nm correspondem a três transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1a}({}^4F)$ enquanto que as bandas centradas em 605 nm e 622 nm são associadas a duas transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$. No final do espectro de excitação podemos observar um aumento na intensidade na região acima de 700 nm. Tendo em vista que estamos interessados, principalmente, na emissão predominante (banda 1 do espectro de

emissão) não realizamos a varredura acima de 700 nm, pois a radiação proveniente da emissão em 745 nm iria prejudicar o espectro de excitação nesta região de comprimento de onda. Devido à localização em comprimento de onda das três emissões existentes, associamos as bandas de excitação centradas em 622 nm e em 455 nm como sendo aquelas relacionadas com a emissão em 745 nm de íons de Cr^{3+} no composto $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. As três bandas de excitação restantes estão claramente associadas às emissões em 675 nm e 841 nm das outras duas fases. Para realizar uma melhor identificação destas bandas de excitação com as outras emissões e a confirmação das bandas de excitação do Cr^{3+} na fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, realizamos o espectro de absorção fotoacústica da amostra.

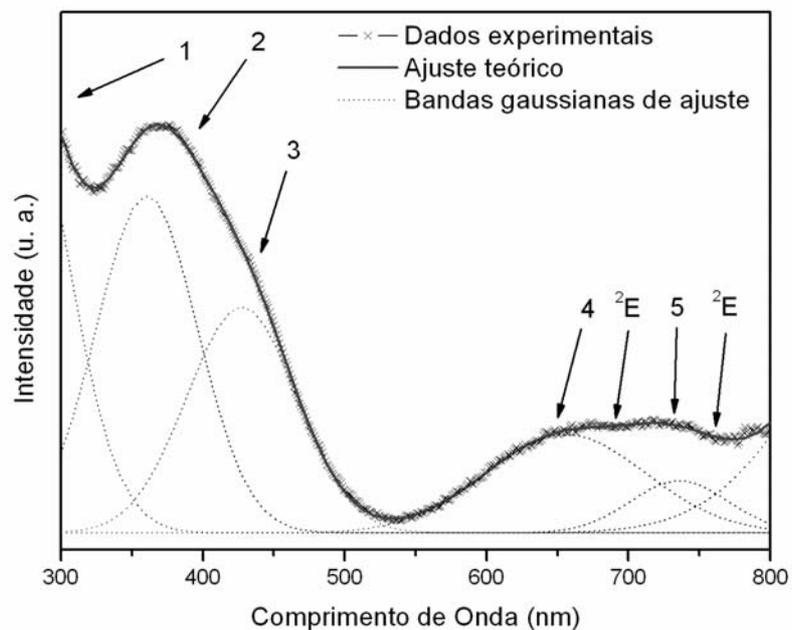


Figura 3.8: Espectro de absorção fotoacústica da amostra com o ajuste teórico por bandas gaussianas.

Para a obtenção do espectro fotoacústico, conforme ilustrado na figura 3.8, realizamos a varredura de comprimento de onda da radiação de excitação no intervalo de 300 nm a 800 nm. Observa-se que o gráfico foi ajustado com 6 bandas gaussianas, sendo notável a superposição das transições de absorção das fases presente no composto. Neste caso, as bandas gaussianas que melhor ajustam a curva experimental encontram-se centradas em 285 nm, 361 nm, 430 nm, 650 nm e 730 nm. Como existe uma superposição de diversas bandas de absorção, as cinco

bandas gaussianas podem corresponder a uma mesma transição eletrônica para as diferentes fases. Em nossa análise a banda centrada em 285 nm corresponde a duas transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$ enquanto que a banda centrada em 361 nm é associada a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$ remanescente. Por sua vez, a banda localizada em 430 nm apresenta a superposição das três bandas de absorção ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1a}({}^4F)$. A banda centrada em 650 nm corresponde a duas transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ superpostas e, finalmente a banda localizada em 730 nm corresponde a uma transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$. Além disso, nesta mesma figura, podemos observar duas depressões localizadas aproximadamente em 680 nm e 750 nm, as quais correspondem a duas anti-ressonância de Fano e podem ser associadas a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ para duas fases distintas. A tabela 2 resume o processo de identificação do espectro de absorção fotoacústico.

Banda	Nº transições	λ (nm)	Transição
1	2	285	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$
2	1	361	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$
3	3	430	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1a}({}^4F)$
4	2	650	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$
5	1	730	${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$

Tabela 2: Transições eletrônicas e suas respectivas bandas de absorção do espectro fotoacústico para a amostra preparada.

A partir de uma comparação das bandas observadas no espectro de excitação da amostra com aquelas presentes no espectro de absorção fotoacústico podemos atribuir as transições eletrônicas correspondentes para cada fase observada. No caso do $Sr_3Al_2O_6:Cr^{3+}$ esta comparação apenas confirma as atribuições feitas anteriormente para as bandas de excitação relacionadas a emissão ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ em 745 nm. Deste modo, as bandas centradas em 455 nm e 622 nm no espectro de excitação correspondem, respectivamente, às transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1a}({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$. Além disso, o espectro de absorção fotoacústico indica que a transição eletrônica ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$ para a emissão mais intensa está localizada em torno de 285 nm. A partir da posição das bandas de excitação e do nível 2E podemos calcular os parâmetros espectroscópicos típicos ou seja o parâmetro de campo cristalino Dq e os parâmetros de Racah, B e C para os íons

trivalentes de Cr na rede $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Para isto usamos os Diagramas e as Matrizes de Tanabe-Sugano para uma configuração d^3 [23]-[24]. Dq e B são obtidos a partir das posições das bandas ${}^4\text{T}_2$ e ${}^4\text{T}_{1a}$, respectivamente, e C é variado para fornecer o melhor ajuste para a energia do nível ${}^2\text{E}$. Em nosso caso os valores obtidos para Dq, B e C são 1608 cm^{-1} , 630 cm^{-1} e 2930 cm^{-1} . Estes valores fornecem uma razão $\text{Dq/B} = 2,55$ e $\text{C/B} = 4,65$ e são típicos de íons de Cr^{3+} em sítios com coordenação octaédrica. Além disso, o valor de Dq/B caracteriza o campo cristalino com intensidade forte em torno dos íons de Cr^{3+} no $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. A partir dos valores dos parâmetros obtidos podemos também estimar a posição da transição eletrônica ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1b}({}^4\text{P})$ em 290 nm, o que está de acordo com a banda observada no espectro fotoacústico.

No caso da banda 2 de emissão ($\lambda = 841\text{ nm}$), associada à fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, a comparação entre os espectros de excitação e absorção fotoacústica da amostra permitiu a identificação das transições eletrônicas de excitação com uma boa precisão. A banda de absorção presente na figura 3.8 e situada em 730 nm é associada à transição ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ e explica o aumento em intensidade no final do espectro de excitação na figura 3.7. Nesta mesma figura, a banda de excitação centrada em torno de 490 nm é atribuída à transição eletrônica ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1a}({}^4\text{F})$ e no espectro de absorção fotoacústico é uma das três superposições em torno de 430 nm (ver tabela 2). Por sua vez, para a banda 3 de emissão ($\lambda = 675\text{ nm}$), associada, neste caso, à fase residual, a comparação entre os dois espectros citados permite identificar a transição ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ como sendo aquela situada em torno de 605 nm no espectro de excitação enquanto a transição ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1a}({}^4\text{F})$ é atribuída a banda centrada em torno de 430 nm no espectro de absorção fotoacústica.

Com a finalidade de determinar os parâmetros espectroscópicos citados acima para essas duas últimas bandas de emissão realizamos os mesmos procedimentos mencionados para a banda 1. Os valores obtidos para Dq, B e C, no caso da banda 2 de emissão ($\lambda = 841\text{ nm}$), são 1370 cm^{-1} , 564 cm^{-1} e 2665 cm^{-1} , respectivamente. A razão $\text{Dq/B} = 2,43$ e $\text{C/B} = 4,72$, obtida para estes valores, mostra que a intensidade do campo cristalino para os íons de Cr^{3+} na fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ é menos intensa do que aquela observada para o caso $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Além

disso, ela também indica que os íons trivalentes de Cr nesta fase ocupam sítios com coordenação octaédrica. Do mesmo modo, a posição da transição eletrônica ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$ é estimada em torno de 332 nm e está próxima da posição da banda de absorção fotoacústica centrada em 361 nm. Esta diferença em comprimento de onda pode ser explicada pela forte superposição das três bandas correspondentes a esta transição eletrônica nesta região.

Finalmente, para a banda 3, os valores obtidos para Dq, B e C são 1653 cm^{-1} , 710 cm^{-1} e 3230 cm^{-1} respectivamente. A razão Dq/B corresponde a 2,33 e a razão C/B é igual a 4,54. O fato de a razão Dq/B ser aproximadamente igual a 2,3 indica que o campo cristalino para essa fase residual tem uma intensidade intermediária e que os centros de Cr^{3+} ocupam sítios próximos ao cruzamento dos níveis 2E e 4T_2 . Assim sendo, esta fase dopada pode exibir simultaneamente um comportamento de campo forte e fraco em temperaturas para as quais ambos os estados excitados estão populados. Isto indica que a transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ está próxima de 675 nm. Com os valores de Dq, B e C para esta fase estimamos, que a transição eletrônica ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$ está localizada em 274 nm, próxima, também, da banda de absorção centrada em 285 nm. Estes resultados estão resumidos na tabela 3.

Transição	Fases					
	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$		$\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$		Residual	
	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1b}({}^4P)$	285	35087	332	30120	274	36496
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1a}({}^4F)$	455	21978	490	20408	430	23255
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$	622	16077	730	13698	605	16528
${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$	745	13422	830	12048	675	14814
$\Delta E_{\text{teórico}} ({}^4T_2 - {}^2E)$	-	687	-	205	-	-
$\Delta E_{\text{experimental}} ({}^4T_2 - {}^2E)$	-	693	-	186	-	-
Parâmetros						
Dq (cm^{-1})	1608		1370		1653	
B (cm^{-1})	630		564		710	
C (cm^{-1})	2930		2665		3230	
Dq/B	2,55		2,43		2,33	
C/B	4,65		4,72		4,54	

Tabela 3: Transições observadas e parâmetros de campo cristalino e de Racah para os íons de Cr^{3+} nas três diferentes fases da amostra.

A tabela 3 também mostra a diferença em energia entre os níveis ${}^4\text{T}_2$ e ${}^2\text{E}$ nos espectros de emissão. Os valores teóricos foram obtidos a partir dos diagramas de Tanabe-Sugano. Para a fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ encontramos um excelente acordo entre o valor teórico e experimental. Para a fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ a diferença é aproximadamente 9% e pode ser explicada pela maior incerteza na determinação da posição da linha de zero-fônon correspondente ao nível ${}^2\text{E}$. Para a fase residual esta análise não foi feita tendo em vista a grande proximidade dos níveis ${}^4\text{T}_2$ e ${}^2\text{E}$, o que exige uma maior resolução do espectro de emissão além de termos que excitar a amostra em um comprimento de onda que maximize a banda de 675 nm.

Os tempos de vida das transições radiativas do Cr^{3+} nos espectros de fotoluminescência às temperaturas ambiente e de 4 K foram medidos pelo método de deslocamento de fase [25]. Os valores dos tempos de vida radiativos para as emissões em 675 nm, 745 nm e 840 nm a 4 K são 1,0 ms, 1,2 ms e 1,1 ms, respectivamente. Para a temperatura ambiente, o tempo de vida da emissão dos íons de Cr^{3+} na fase do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, ou seja, em 745 nm, decai para 0,7 ms devido ao aumento da contribuição das transições não-radiativas nesta temperatura. O mesmo fato ocorre para as duas outras emissões na temperatura ambiente cujos tempos de vida radiativo correspondente as emissões centradas em 840 nm e 675 nm decaem, respectivamente, para 0,6 ms e 0,4 ms. Estes valores encontrados para as três emissões são coerentes com aqueles obtidos na literatura para o Cr^{3+} coordenado octaedricamente [26]-[27]. A partir destes valores dos tempos de vida, a eficiência quântica da fotoluminescência, η , em função da temperatura pode ser estimada se assumirmos que seja nula a probabilidade de transições não-radiativas a baixa temperatura. Deste modo podemos calcular η com a expressão abaixo:

$$\eta = \frac{\tau_{exp,amb}}{\tau_{exp,4K}}$$

onde $\tau_{exp, amb}$ e $\tau_{exp, 4K}$ são respectivamente os tempos de vida radiativos nas temperaturas ambiente e 4 K. Deste modo, obtemos η igual a 60% para a emissão

centrada em 745 nm, 55% para aquela em 840 nm e, por fim, 40% no caso da emissão em 675 nm.

Os resultados obtidos para a fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ dopada com íons trivalentes de Cr mostram claramente que o íon dopante ocupa sítios octaédricos nesta rede. Esta análise está de acordo com outros resultados existentes na literatura sobre íons de Cr^{3+} em óxidos [28]-[29]. A rede $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ apresenta duas possibilidades de ocupação para íons de Cr^{3+} : a primeira é um sítio octaédrico ocupado pelo átomo de Sr^{2+} enquanto que a segunda é um sítio tetraédrico amplamente irregular ocupado pelo átomo de Al^{3+} . Apesar deste último sítio ter uma simetria tetraédrica, ele é o mais provável para a introdução dos íons trivalentes de Cr, pois não necessita de um processo de compensação de cargas. A possível explicação para os resultados de fluorescência indicarem que o íon de Cr^{3+} ocupa sítios octaédricos, está no fato que o sítio tetraédrico do Al^{3+} na rede original seja amplamente irregular. Assim sendo, no momento em que o íon de Cr^{3+} entra na rede $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, é muito provável que a estrutura se reorganize e recupere localmente as posições octaédricas esperadas para uma estrutura perovskita ideal. Esta estrutura ideal, embora esperada para $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, não ocorre quando o íon trivalente de Al está presente. A forte diferença de raios iônicos entre o Al^{3+} (0,53 Å) e o Cr^{3+} (0,69 Å) pode justificar esta hipótese de rearranjo local para o cromo. Além disso, não observamos a existência de Cr^{2+} (processo de compensação de carga) nesta fase o que indicaria a ocupação do íon de Cr^{3+} na posição do Sr^{2+} . Este mesmo caso ocorre quando o íon Eu^{3+} entra na rede do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [29]-[31]. Uma confirmação desta hipótese pode ser feita através de medidas de Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR) em um estudo futuro. Finalmente, para as outras duas fases os resultados também indicam que os íons trivalentes de Cr ocupam sítios octaédricos, entretanto esta análise só pode ser completada com o estudo mais detalhado da estrutura $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ e a identificação da fase residual. Uma investigação por espectroscopia óptica mais aprofundada, no caso destas duas fases, deve ser feita com a análise dos espectros de excitação correspondente às emissões em 675 nm e 840 nm.

Conclusão

A investigação estrutural por difração de raios X da amostra preparada com 1% de íons trivalentes de Cr permite concluir que existe uma fase predominante, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, e duas outras fases, a $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ e uma fase residual desconhecida. A luminescência presente no material é associada aos centros de Cr^{3+} em cada uma das fases existentes no composto. Os espectros de emissão apresentam três bandas largas com seus baricentros em torno de 760 nm, 841 nm e 675 nm. Estas três bandas de emissão observadas são oriundas de três centros diferentes de íons trivalentes de cromo, cada uma delas associadas a uma fase presente na amostra e todas as bandas largas correspondente a transição eletrônica ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$. Para a temperatura de 4 K, as bandas centradas nos comprimentos de onda centrados, em torno de 760 nm e 841 nm sofrem uma sensível redução da intensidade. Isto ocorre devido à redução das transições vibrônicas na rede cristalina. Esta redução é mais evidente na banda 2, onde as linhas R não são distinguidas devido à presença de ruídos. No entanto ela pode ser estimada em torno de 830 nm. Por outro lado, para o caso de íons de Cr^{3+} na fase $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ a linha de zero-fônon ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ é observada em torno de 745 nm. A partir dos espectros de excitação e absorção fotoacústica, os parâmetros de campo cristalino (Dq) e Racah (B e C) foram determinados para as três fases presentes na amostra. A razão Dq/B para os íons de Cr^{3+} na fase do $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, da amostra indica que a ação do campo cristalino é relativamente forte, o que está de acordo com a literatura. As razões obtidas para as outras duas fases, embora menores, também indicam uma ação do campo cristalino situado entre intermediário e forte, com o primeiro nível excitado de energia sendo o nível ${}^2\text{E}({}^2\text{G})$. Em todos os casos, os resultados mostram que os íons de Cr^{3+} ocupam sítios octaédricos nas três fases. A utilização do método de refinamento de Rietveld contribuiu para uma melhor caracterização do composto estudado. Para as etapas futuras deste trabalho, seria necessária a realização de medidas de excitação da fotoluminescência centralizadas nas emissões em 675 nm e 841 nm e a sintetização de amostras sem fases espúrias, para uma caracterização mais ampla e distinta das fases presente neste composto.

REFERÊNCIAS

- [1] Fonseca, R. J. M.; Tavares Jr, A. D.; Silva, P. S.; Abritta, T.; Khaidukov, N. M. Sol. Stat. Comm. **110** (1999) 519.
- [2] Sosman, L. P.; Tavares Jr, A. D.; Fonseca, R. J. M.; Abritta, T.; Khaidukov, N. M. Sol. Stat. Comm. **114** (2000) 661.
- [3] Bordallo, H. N.; Sosman, L. P.; Fonseca, R. J. M.; Tavares Jr, A. D.; et al. J. Chem. Phys **9** (2001) 4300.
- [4] Sosman, L. P.; Fonseca, R. J. M.; Tavares Jr, A. D. et al. J. Fluor. **3** (2006) 317.
- [5] Sosman, L. P.; Fonseca, R. J. M.; Tavares Jr, A. D.; Barthem, R. B.; Abritta, T. J. Phys. Chem. Sol. **68** (2007) 22.
- [6] Figgis, B. N. Introduction to Ligand Fields. New York: John Wiley & Sons, 1966. p. 01-05.
- [7] Di Bartolo, B. Optical Interaction in Solids. New York: John Wiley & Sons, 1968. p. 200-219.
- [8] Marfunnin, A. S. Physics of Minerals and Inorganic Materials: An Introduction. Berlin: Springer-Verlag, 1979. p. 75-76.
- [9] Han, T., Jaque, F., Optical Mater. **29** (2007) 1041-1043.
- [10] Henderson, B.; Imbusch, G. F. Optical spectroscopy of Inorganic Solid. New York: Oxford University Press, 1989.
- [11] Callister, W. D. Jr. Fundamentos da Ciência e engenharia de Materiais. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [12] Kittel, C. Introdução a Física do Estado Sólido. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [13] Skoog, A. D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [14] Fonseca, R. J. M.; Sosman, L. P.; Tavares, A. D.; Bordallo, H. N. J. Fluor. **4** (2000) 375.
- [15] Silva, M. A. F. M. *Propriedades ópticas do fluoreto $K_2LiAlF_6:Cr^{3+}$* . 2006. dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- [16] Bell, A.G., Am. J. Sci. **20** (1880) 305.
- [17] Bell, A.G., Philos. Mag. **11** (1881) 510.

- [18] Pfund, A. H. *Science*. **90** (1939) 326.
- [19] Rosencwaig, A.; Gersho, A. *J. App. Phys.* **47** (1976) 64.
- [20] 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.
- [21] Wiles; Sakthivel; Young. **DBWS TOOLS 2.0**. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30334, USA Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>>. Acesso em: 12 fev. 2008.
- [22] Chakoumakos, B. C.; Larger, G. A.; Fernandez-Baca, J. A. *Acta cryst.* **C 48**, (1992) 414.
- [23] Henderson, B.; Bartram, R. *Crystal Field Engineering of Solid-State Laser Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [24] Tanabe, Y.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954) 753
- [25] Fonseca, R. J. M. *Transições vibrônicas do LiGa₅O₈:Mn⁴⁺*. 1990. dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [26] Sosman, L. P.; Tavares Jr, A. D.; Fonseca, R. J. M.; Abritta, T.; Khaidukov, N. M. Study of optical properties of Cr³⁺ ions in Cs₂NaAlF₆ single crystals. *J. Sol. Stat. Comm.* **114** (2004) 665.
- [27] López, A.; Silva, M. G.; Baggio-Saitovitch, E.; Câmara, A. R.; Silveira Jr, R. N.; Fonseca, R. J. M. Luminescence of SrAl₂O₄:Cr³⁺. *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 464.
- [28] Alonso, J. A.; Rasines, I.; Soubeyroux, J. L. Tristrontium Diauminum Hexaoxide : An intricate superstructure of perosvskite. *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4768.
- [29] Kahlenberg, V. The crystal structure of the strontium gallates Sr₁₀Ga₆O₁₉ and Sr₃Ga₂O₆. *J. Sol. Sta. Chem.* **160** (2001) 421.
- [30] Page, P.; Ghidyal, R.; Murthy, K. V. R. *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 1854.
- [31] Song, Y. K.; Choi, S. K.; Moon, H. S.; Kim, T. W.; Mho, S. I.; Park, H. L. *Mater. Res. Bull.* **32** (1997) 337.

Apêndice A

Matrizes de energia de Tanabe-Sugano para a configuração d^3

Abaixo apresentamos as matrizes diagonalizadas de energia de Tanabe-Sugano [23] utilizadas para o cálculo das energias das transições eletrônicas [22].

$$E(^4T_2) = 10Dq \quad (\text{A.1})$$

$$E(^4T_1) = 15Dq + \frac{15}{2}B - \frac{1}{2}\sqrt{100(Dq)^2 - 180DqB + 225B^2} \quad (\text{A.2})$$

$$E(^2E) \cong 9B + 3C - \frac{72B^2}{10Dq + 14B + 3C} - \frac{18B^2}{10Dq + 5C} \quad (\text{A.3})$$

$$E(^2T_1) \cong 9B + 3C - \frac{9B^2}{10Dq + 6B} - \frac{9B^2}{10Dq} - \frac{12B^2}{20Dq + 4B} \quad (\text{A.4})$$

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](#)