



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

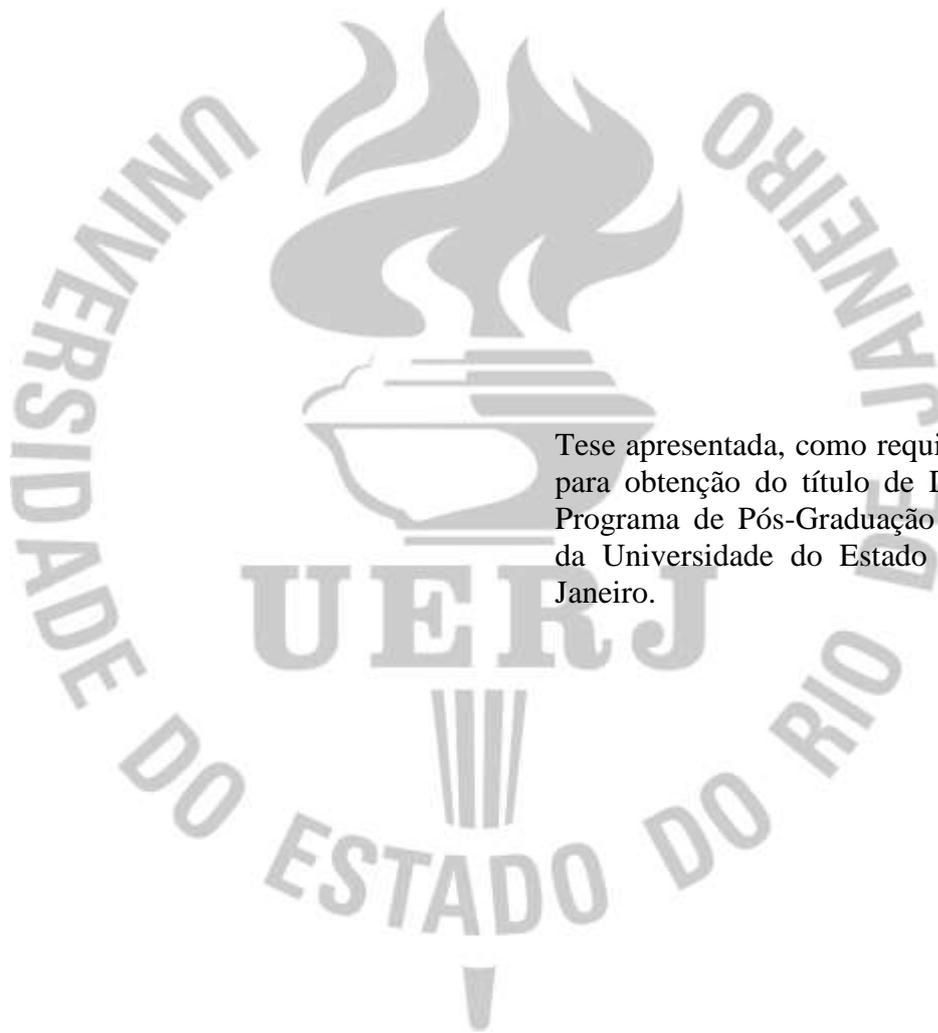
Ludiane Silva Lima

**Luminescência e absorção fotoacústica do fósforo  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  codopado por íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$**

Rio de Janeiro  
2016

Ludiane Silva Lima

**Luminescência e absorção fotoacústica do fósforo  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  codopado por íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

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

Rio de Janeiro  
2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/D

L7321 Lima, Ludiane Silva.  
Luminescência e absorção fotoacústica do fósforo  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$   
codopado por íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  / Ludiane Silva Lima - 2016.  
119f. : il.

Orientador: Raul José da Silva Câmara Mauricio da Fonseca.  
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1.Luminescência -Teses. 2. Análise espectral -Teses. 3. Metais de  
transição -Teses. 4. Metais de terras raras -Teses. I. Fonseca, Raul José  
da Silva Câmara Maurício da. II. Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. III. Título.

CDU 535.37

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

---

Assinatura

---

Data

Ludiane Silva Lima

**Luminescência e absorção fotoacústica do fósforo SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> codopado por íons de Nd<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup>**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 28 de setembro de 2016.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Raul José da Silva Câmara Mauricio da Fonseca (Orientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra da Silva Pedro  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

---

Prof. Dr. Alexandre Resende Camara  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

---

Prof. Dr. Norberto Cella  
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – UERJ

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Érika Dias Cabral  
Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

---

Prof. Dr. Raimundo Nonato da Silveira Junior  
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro  
2016

## **DEDICATÓRIA**

*À minha família!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, a todos os amigos e familiares, que direta e indiretamente contribuíram para este trabalho:

Professor Raul da Fonseca, meu extraordinário orientador, agradeço pelo imenso aprendizado que me proporcionou, por ter passado seu conhecimento de forma tão paciente. Agradeço também pelo problema, tão interessante, que foi o objeto desse trabalho. Mais que um professor, um amigo.

A Professora Ada López pelas incontáveis contribuições, por partilhar comigo seu conhecimento. Mais que uma professora, uma amiga.

A Professora Lilian Sosman pela contribuição no laboratório de Luminescência da UERJ, conheci de perto a dedicação de uma excelente Física Experimental. Parabéns. Mais que uma professora, uma amiga.

Aos grandes mestres que contribuíram para a minha formação, Ivanor Nunes de Oliveira, Cristina Porto, Luizdarcy de Matos Castro, Jornandes Correia, Valmir de Araújo, Antônio Carlos Bento, Norberto Cella, Ricardo Barthem.

Aos bibliotecários da UERJ: Nádia Lobo, Denise Gayer, Teresa da Silva. A Sergio Pereira. Marcello Antônio da Silva, Raimundo Nonato, Greice Kelly da Costa, Sandra Pedro, Alexandre Câmara, Jéssica Furtado.

Aos meus queridos e eternos amigos que de tantos, impossível citar um por um aqui, mas na minha mente e no meu coração seus nomes estarão guardados e escritos para sempre.

Agradeço também a Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, ao Instituto Politécnico do Rio de Janeiro. E por fim, mas igualmente importante, quero agradecer ao Programa de Pós-graduação em Física da UERJ e a FAPERJ pelo apoio financeiro, que proporcionou o desenvolvimento desse trabalho.

Por um mundo onde sejamos socialmente iguais, humanamente diferentes e totalmente livres.

*Rosa Luxemburgo*

## RESUMO

LIMA, Ludiane Silva. **Luminescência e absorção fotoacústica do fósforo SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> codopado por íons de Nd<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup>**. 2016. 119f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Amostras policristalinas de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> codopadas com os íons de Cr<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> foram estequiometricamente preparadas pela mistura dos materiais em pó SrCO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As concentrações dos íons de Cr<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> no sistema codopado de Sr(Ga<sub>1-x-y</sub>Cr<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seguiram duas situações distintas: (i) A concentração do íon de Nd<sup>3+</sup> foi fixada em 1%, ou seja  $y = 0,01$ , e para o íon de Cr<sup>3+</sup> as concentrações foram 0%; 0,1%; 0,5%; 1% e 2%, ou seja  $x = 0$ ; 0,001; 0,005; 0,01 e 0,02; (ii) Posteriormente, invertemos a situação para um sistema codopado com 1% de íons de Cr<sup>3+</sup> ( $x = 0,01$ ) e com as concentrações de íons de Nd<sup>3+</sup> com os mesmos valores usados para a primeira situação ( $y = 0$ ; 0,001; 0,005; 0,01 e 0,02). A estrutura cristalina das amostras codopadas foram analisadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O padrão de difração para a amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopada com 1% de íons de Cr<sup>3+</sup> revelou uma única fase relacionada a fase  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já para a amostra dopada com 1% de íons de Nd<sup>3+</sup> e as amostras codopadas com íons de Cr<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> o difratograma revelou a presença de duas fases,  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os dados foram ajustados usando o Método de Rietveld para o refinamento das estruturas e os parâmetros da rede foram determinados. As micrografias obtidas no MEV confirmaram a presença das duas fases  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A luminescência dos íons de Cr<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup> na rede do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi investigada pela espectroscopia de emissão em temperatura ambiente, através da qual se verificou o mecanismo de transferência de energia entre os íons de Cr<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. Além disto, foram realizadas medidas de espectroscopia fotoacústica que confirmaram as transições identificadas nos espectros de emissão e auxiliaram no entendimento da formação de íons de Cr<sup>4+</sup> nas amostras que possuíam íons de Cr<sup>3+</sup>.

Palavras-chave: Fotoluminescência. Espectroscopia fotoacústica. Metais de transição. Metais terras raras. Transferência de energia.

## ABSTRACT

Polycrystalline samples of  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  codoped with  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions were stoichiometrically prepared by mixing powder materials  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . The concentrations of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the codoped system  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nd}_y)_2\text{O}_4$  followed two distinct situations: (i) The concentration of  $\text{Nd}^{3+}$  ion was fixed at 1%, which means,  $y = 0.01$ , and the concentrations of  $\text{Cr}^{3+}$  ion were 0%; 0.1%, 0.5%, 1% and 2%, thus,  $x = 0; 0.001; 0.005; 0.01$  and  $0.02$ ; (ii) Subsequently, reversed the situation for a codoped system with 1% of  $\text{Cr}^{3+}$  ions ( $x = 0.01$ ) and the concentrations of  $\text{Nd}^{3+}$  ion with the same values used for the first situation ( $y = 0; 0.001; 0.005; 0.01$  and  $0.02$ ). The crystalline structure of the codoped sample was analyzed by X-ray diffraction measurements (XRD) and through of the measurements obtained in scanning electron microscopy (SEM). The diffraction patterns showed a single phase for doping only with  $\text{Cr}^{3+}$  ions related to the  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  phase. For doped only with  $\text{Nd}^{3+}$  ions and codoped samples with  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions the diffraction patterns revealed the presence of two phases,  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  and  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . The data were fitted by using the Rietveld Method for structural refinements and the lattice parameters were determined. The micrographs obtained in SEM confirmed the presence of the two phases,  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  and  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . The luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  lattice was investigated by emission spectroscopy at room temperature through which we verified the energy transfer mechanism between the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions. Moreover, photoacoustic spectroscopy measurements was performed and they confirmed the transitions identified in the emission spectra and supported in understanding of the formation of  $\text{Cr}^{4+}$  ions in the samples containing  $\text{Cr}^{3+}$  ions.

Keywords: Photoluminescence. Photoacoustic spectroscopy. Transition metals. Rare earth metals. Energy transfer.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Arranjo do íon ligante (pontos pretos) em torno de um íon central (localizado no centro do cubo, mas não exibido na figura) .....	20
Figura 2 -	Orientação dos orbitais d no espaço e aproximação dos ligantes com carga negativa através dos eixos x, y e z.....	21
Figura 3 -	Esquema da divisão dos níveis de energia para um campo cristalino para diferentes simetrias.....	22
Tabela 1 -	Termos de energia LS para o íon livre para a configuração $d^3$ e desdobramentos dos níveis do íon livre em um campo cristalino octaédrico.....	24
Figura 4 -	Diagrama de Tanabe – Sugano para a configuração $3d^3$ .....	25
Figura 5 -	Desenho esquemático do desdobramento do nível $f^n$ .....	27
Figura 6 -	Diagrama níveis de energia dos íons terras raras no $LaCl_3$ .....	29
Tabela 2 -	Número máximo de elétrons em cada subnível.....	30
Tabela 3 -	Orbitais referente ao subnível f.....	30
Tabela 4 -	Propriedade do íon de $Nd^{3+}$ .....	32
Tabela 5 -	Propriedade do íon de $Nd^{3+}$ .....	32
Tabela 6 -	Os vários tipos de luminescência.....	33
Figura 7 -	Desenho esquemático de três níveis de energia.....	33
Figura 8 -	Diagrama Jablonski. Processo radiativo e não-radiativo.....	34
Figura 9 -	Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental.....	37
Figura 10 -	Esquema ilustrativo do processo de difusão térmica em uma amostra. ....	41
Figura 11 -	Esquema ilustrativo do processo fotoacústico conhecido como efeito termoelástico.....	41
Figura 12 -	Esquema ilustrativo do processo fotoacústico conhecido como expansão térmica.....	41
Tabela 7 -	Parâmetros cristalográficos das fases $\beta$ e $\gamma$ - $SrGa_2O_4$ .....	43

Figura 13 -	Estrutura da amostra de $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ .....	44
Figura 14 -	Estrutura da amostra de $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ , mostrando os dois sítios.....	44
Figura 15 -	Espectro de raios-X.....	48
Figura 16 -	Planos atômicos de um cristal.....	49
Figura 17 -	Difratômetro de raios-X. ....	50
Figura 18 -	Mecanismo de movimento em um difratômetro.....	51
Tabela 8 -	Características do microscópio óptico e de varredura.....	54
Figura 19 -	Esquema de funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	55
Figura 20 -	Microscópio eletrônico de Varredura.....	56
Figura 21 -	Metalizador de amostras para medidas no MEV.....	57
Figura 22 -	Metalizador contendo amostras para medidas no MEV.....	57
Figura 23 -	Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário.....	58
Figura 24 -	Volume de interação e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios X.....	58
Figura 25 -	Esquema ilustrativo do espectrômetro.....	62
Figura 26 -	Conjunto experimental de um equipamento para medida da luminescência.....	63
Figura 27 -	Esquema de um sistema experimental de fotoacústica.....	64
Figura 28 -	Célula fotoacústica com microfone acoplado e porta amostra.....	66
Figura 29 -	Amostras de $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ dopadas.....	70
Tabela 9 -	Concentrações dos dopantes nas amostras codopadas de $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ .....	71
Figura 30 -	Amostras codopadas de $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ .....	72
Figura 31 -	Difratograma de raios-X da amostra $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ refinado através do Método de Rietveld.....	73
Figura 32 -	Difratograma de raios-X da amostra $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ refinado através do Método de Rietveld.....	74
Tabela 10 -	Parâmetros da célula cristalina da matriz $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ e da amostra dopada.....	75

Figura33-	Difratogramas de raios-X, das amostras codopadas de $Sr(Ga_{[1-(x+y)]}Nd_yCr_x)_2O_4$ .....	77
Figura34-	Difratogramas de raios-X, das amostras codopadas de $Sr(Ga_{[1-(x+y)]}Nd_yCr_x)_2O_4$ .....	78
Tabela 11-	A fase e a porcentagem de volume das fases $\beta$ - $SrGa_2O_4$ e $\gamma$ - $SrGa_2O_4$ .....	79
Figura 35 -	Micrografia do MEV.....	80
Figura 36 -	Micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	82
Figura 37 -	Espectro de emissão do $SrGa_2O_4$ : 1% $Cr^{3+}$ .....	84
Figura 38 -	Espectro de absorção fotoacústica do $SrGa_2O_4$ :1% $Cr^{3+}$ .....	85
Figura 39 -	Espectro de Absorção do $SrGa_2O_4$ com o ajuste gaussiano.....	87
Figura 40 -	Espectro de emissão do $SrGa_2O_4$ : 1% $Nd^{3+}$ no intervalo de 580 a 950nm.....	88
Figura 41 -	Diagrama de níveis de energia do $Nd^{3+}$ .....	89
Figura 42 -	Espectro do $SrGa_2O_4$ : 1% $Nd^{3+}$ .....	91
Figura 43 -	Espectro de emissão do $SrGa_2O_4$ : 1% de $Nd^{3+}$ no intervalo de 850 nm a 950 nm, obtido com o detector de germânio refrigerado.....	92
Tabela 12 -	Posições e energias dos desdobramentos encontradas para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ .....	93
Figura 44 -	Diagrama de energias da transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ .....	94
Figura 45 -	Espectro de emissão da amostra de $SrGa_2O_4$ : $Nd^{3+}$ na região do infra-vermelho utilizando detector de germânio.....	95
Figura 46 -	Espectro de emissão da amostra de $SrGa_2O_4$ : $Nd^{3+}$ na região do infra-vermelho utilizando detector de germânio.....	97
Tabela 13-	Parâmetros do $Nd^{3+}$ na rede do $SrGa_2O_4$ .....	97
Figura 47 -	Espectro de absorção fotoacústica do $SrGa_2O_4$ :1% $Nd^{3+}$ .....	98
Tabela 14 -	Comparação entre as transições observadas no espectro de emissão e no espectro de absorção da amostra $SrGa_2O_4$ :1% $Nd^{3+}$ .....	99
Tabela 15 -	Concentrações dos dopantes nas amostras codopadas de $SrGa_2O_4$ .....	100
Figura. 48 -	Diagrama de energia referente a transferência de energia do $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ .....	101
Figura 49 -	Espectro de emissão do $SrGa_2O_4$ dopado com 1% de $Nd^{3+}$ e 0,1% de $Cr^{3+}$ .....	102

Figura 50 -	Espectro de emissão do SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 1% de Nd <sup>3+</sup> e 0,5% de Cr <sup>3+</sup> .....	104
Figura 51 -	Espectro de emissão da amostra de SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 1% Nd <sup>3+</sup> e 1% de Cr <sup>3+</sup> .....	105
Figura 52 -	Espectro de emissão da amostra de SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> codopada.....	106
Figura 53 -	Espectro de emissão da amostra de SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> codopada.....	107
Figura 54 -	Espectros de absorção fotoacústica (PAS) da amostra SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopada com 1%Nd; 1%Nd, 0,1%Cr; 1%Nd, 0,5%Cr; 1%Nd, 1%Cr; 1%Nd, 2%Cr.....	108
Figura 55 -	Espectros de absorção fotoacústica (PAS) da amostra SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopada com 1%Cr; 1%Cr, 0,1%Nd; 1%Cr, 0,5%Nd; 1%Cr, 1%Nd; 1%Cr, 2%Nd.....	110

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
1	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	16
1.1.1	<b>Teoria do campo cristalino</b> .....	16
1.1.2	<u>Simetria</u> .....	20
1.2	<b>Íons Metais de transição</b> .....	22
1.2.1	<u>Espectroscopia dos íons Cr<sup>3+</sup> (3d<sup>3</sup>)</u> .....	23
1.3	<b>Íons terras raras</b> .....	26
1.3.1	<u>Espectroscopia dos íons Nd<sup>3+</sup> (4f<sup>3</sup>)</u> .....	26
1.4	<b>Luminescência</b> .....	32
1.4.1	<u>Processos de relaxação não-radiativa</u> .....	33
1.4.2	<u>Processos radiativos: Fluorescência e Fosforescência</u> .....	36
1.5	<b>Transferência de energia entre íons em um sólido</b> .....	37
1.6	<b>Absorção fotoacústica</b> .....	39
1.7	<b>Estrutura SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	42
2	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	46
2.1	<b>Preparação de materiais cerâmicos</b> .....	46
2.2	<b>Difração de raios-X (DRX)</b> .....	48
2.2.1	<u>Lei de Bragg</u> .....	49
2.2.2	<u>Difratômetro de raios-X</u> .....	50
2.2.3	<u>Refinamento do padrão de difração de raios-X (XRPD) – Método de Rietveld</u> .....	52
2.3	<b>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</b> .....	53
2.3.1	<u>Preparação da amostra</u> .....	56
2.3.2	<u>Formação da imagem</u> .....	58
2.3.3	<u>Elétrons Secundários (“secondary electron” – SE)</u> .....	59
2.3.4	<u>Elétrons Retroespalhados (“backscattering electron”- BSE)</u> .....	59
2.3.5	<u>Detecores</u> .....	60
2.4	<b>Espectroscopia Óptica</b> .....	61
2.5	<b>Espectroscopia Fotoacústica</b> .....	64
3	<b>PREPARO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO Sr(Ga<sub>1-x</sub>- yCr<sub>x</sub>Nd<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	68
3.1.1	<b>Preparação das amostras</b> .....	68
3.2	<b>Difração de raios-X</b> .....	72

3.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>79</b>
4	<b>CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E FOTOACÚSTICA DO <math>\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nd}_y)_2\text{O}_4</math>.....</b>	<b>83</b>
4.1	<b>Emissão e absorção fotoacústica do <math>\text{SrGa}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}</math> .....</b>	<b>83</b>
4.2	<b>Emissão e absorção fotoacústica do <math>\text{SrGa}_2\text{O}_4: \text{Nd}^{3+}</math> .....</b>	<b>88</b>
4.3	<b>Emissão e absorção fotoacústica do <math>\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nd}_y)_2\text{O}_4</math>.....</b>	<b>99</b>
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>114</b>

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, considerável esforço na pesquisa de novos materiais tem sido dedicado à investigação e desenvolvimento de novos compostos que emitem na região do espectro visível e infravermelho próximo. Esse tipo de pesquisa é justificada pelos recentes avanços nos *lasers* de estado sólido sintonizáveis e nas aplicações envolvendo transmissão de sinal, *display*, telas de plasmas, dispositivos ópticos etc. Deste modo, materiais dopados e codopados com íons metais de transição e/ou íons terras raras têm sido intensivamente estudados como meios ativos de matrizes de óxidos. Em particular, os íons metais de transição e íons terras raras têm sido largamente usados na investigação de materiais luminescentes. No caso dos íons metais de transição, um exemplo de um íon bastante estudado (KOSTYUKOV et al, 2016; PENILLA et al, 2016; HUANG; MOOS, 1968), é cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), devido a esse íon possuir uma camada eletrônica incompleta, 3d. e quando este é incorporado em uma rede óxida seus espectros absorção são caracterizados por bandas largas na região do visível, permitindo assim a sintonia do comprimento de onda de interesse (PUNKKINEN et al, 1969; PUGH-THOMAS, 2010). No caso dos íons terras raras, o íon de neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) tem sido frequentemente utilizado (SARDAR et al, 2006; ROMERO et al, 2001; WALSH et al, 2002) devido ao seu espectro de absorção exibir linhas finas e alta eficiência quântica.

No intuito de obter materiais com um grande intervalo de absorção no espectro, processos de transferência de energia dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  têm sido tradicionalmente utilizados (MENDOZA et al, 2004; ÖZEN, 2000; PISARSKA, 2008; BOVERO, 2005) para criar canais de bombeamento em lasers de estado sólido melhorando a sua eficiência. Este trabalho teve como objetivo analisar o efeito da concentração dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  na amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  através do processo de transferência de energia. Assim, elaborou-se e investigou a amostra de galato de estrôncio ( $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ ) dopada e codopada com íons de cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) e neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) em diferentes concentrações. Outro fato interessante em desenvolver pesquisas com esse tipo de material é que embora esses íons tenham sido investigados em diversas redes hospedeiras, para materiais pertencentes à família dos fósforos ainda existem poucos trabalhos na literatura. E no caso do galato de estrôncio codopado com íons trivalente de cromo e neodímio, é a primeira vez que está sendo estudado.

Neste trabalho é apresentado e investigado os resultados do estudo de óptica e de fotoacústica dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  inseridos na rede do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . A emissão dos centros de cromo e neodímio no galato de estrôncio foi investigada por meio das técnicas de fotoluminescência e fotoacústica na temperatura ambiente. As transições pertencentes aos íon

de  $\text{Cr}^{3+}$  e os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  tanto na dopagem quanto na codopagem, foram identificadas através das medidas de espectroscopia de emissão e confirmadas pelas medidas de absorção fotoacústica.

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos. No capítulo 1 fez-se uma breve abordagem sobre os tipos de interações que ocorrem quando um íon interage com uma rede cristalina. Em seguida é descrito algumas propriedades dos íons metais de transição e dos íons terras raras, focando principalmente nas propriedades relacionadas aos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Nesse capítulo também são abordados os tópicos relacionados a luminescência; transferência de energia; absorção fotoacústica e também sobre a estrutura do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ , que servem de embasamento teórico para a análise das medidas experimentais.

No capítulo 2 são expostos os procedimentos experimentais utilizados. Inicia-se pela descrição do método utilizado para a preparação das amostras. Em seguida, fez-se uma breve abordagem sobre a técnica de difração de raios-X e descrevemos o aparelho empregado para tais medidas. Também será descrito os componentes e o funcionamento do microscópio eletrônico de varredura. Logo após são apresentados os fundamentos teóricos relacionados às técnicas de espectroscopia da fotoluminescência e de espectroscopia fotoacústica.

Nos capítulos 3 e 4 são mostrados os resultados referente à parte estrutural e experimental respectivamente. No capítulo 3 são mostrados as amostras obtidas e os procedimentos de preparo. Os difratogramas obtidos através da técnica de difração de raios-X e as micrografias adquiridas, a partir das medidas realizadas no microscópio eletrônico de varredura, são mostrados com as análises dos resultados. No capítulo 4, os resultados de fotoluminescência e de fotoacústica são apresentados e as transições ópticas observadas nos espectros são identificadas. Por fim, apresentamos as conclusões e as etapas futuras a serem desenvolvidas.

## 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Uma variedade de propriedades ópticas e várias aplicações interessantes dos materiais inorgânicos, por exemplo, os fósforos, dependem da presença dos chamados centros opticamente ativos. Estes centros consistem de íons dopantes que são intencionalmente introduzidos no cristal durante o processo de crescimento (BARTOLO, 1975; SOLÉ et al, 2005).

As características ópticas de um centro dependem do tipo de dopante, bem como da rede em que ele é incorporado (SOLÉ et al, 2005). Por exemplo, o íon  $\text{Cr}^{3+}$  no cristal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (*laser ruby*) (KOSTYUKOV et al, 2016; PENILLA et al, 2016; HUANG; MOOS, 1968; PUNKKINEN et al, 1969; TRINKLER et al, 2012) apresenta um espectro composto de finas linhas de emissão localizadas em 694,3 nm e em 692,8 nm. Contudo, a incorporação do mesmo íon na rede do  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  (*laser alexandrita*) (PUGH-THOMAS et al, 2010; BORDAGE et al, 2012; JOVANIC, 1996; BUKIN et al, 1978) produz um espectro com uma banda larga de emissão centrada em torno de 700 nm. As bandas ou linhas que são encontradas no espectro são decorrentes das transições dos níveis de energia do íon dopante quando incorporado na rede, possibilitando que elétrons saiam do nível fundamental para um nível superior excitado. Esses níveis são afetados pela presença dos íons da rede que estão mais próximos ao íon dopante, quando este é inserido na estrutura do composto.

Para determinar os níveis de energia  $E_i$ , devemos resolver a equação de Schroedinger:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (1)$$

onde H representa a Hamiltoniana que inclui as diferentes interações dos elétrons de valência no centro da rede e  $\psi_i$  é a autofunção dos elétrons no centro da rede. Para resolver a equação de Schroedinger, utilizaremos a teoria do campo cristalino.

### 1.1 Teoria do campo cristalino

Os conceitos básicos da teoria do campo cristalino foram desenvolvidos por J. Becquerel e por Bethe em 1929. Nessa teoria, o íon dopante foi considerado como sendo perturbado pelo campo elétrico do cristal, particularmente pelos vizinhos mais próximos ou ligantes (BARTOLO, 1975). Deste modo, na teoria do campo cristalino, o efeito da rede sobre os elétrons de valência pertencentes ao íon dopante é considerado através do campo eletrostático

criado envolta desse íon. Este campo eletrostático é chamado de campo cristalino (SOLÉ et al, 2005). Assim, a Hamiltoniana pode ser escrita como:

$$H = H_{IL} + H_{CC} \quad (2)$$

onde  $H_{IL}$  é a Hamiltoniana relacionada ao íon livre (íon dopante) e  $H_{CC}$  é a Hamiltoniana do campo cristalino, que leva em conta a interação dos elétrons de valência do íon dopante com o campo eletrostático do cristal (SOLÉ et al, 2005). A Hamiltoniana do campo cristalino pode ser escrita como:

$$H_{CC} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (3)$$

Em que  $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  é a energia potencial criada pelos íons da rede na posição  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  (dada em coordenadas esféricas) do  $i$ -ésimo elétron de valência do íon dopante. O somatório é feito em todos os números de elétron de valência ( $N$ ) (SOLÉ et al, 2005). Aplicando a teoria da perturbação da mecânica quântica, o termo do íon livre é usualmente escrito como:

$$H_{IL} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (4)$$

O termo  $H_0$  é a Hamiltoniana do campo central (termo que reflete o campo elétrico atuando nos elétrons de valência devido ao núcleo),  $H_{ee}$  é o termo que leva em conta qualquer perturbação devido à interação de Coulomb entre os elétrons de valência e  $H_{SO}$  representa a interação spin-orbita somada sobre estes elétrons (SOLÉ et al, 2005). Deste modo, a eq. (2) pode ser escrita como:

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right\} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i + \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (5)$$

onde  $N$  é um número inteiro pertencente ao total de elétrons da última camada eletrônica do íon,  $Ze$  é a carga do núcleo e  $\xi(r_i)$  é o parâmetro de spin-órbita que é representado pela seguinte expressão:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \frac{dU(r_i)}{d(r_i)} \quad (6)$$

onde  $U(r_i)$  é o potencial em que o elétron está se movendo. Os termos mostrados na eq. (5) são dependentes do tempo. Assim, eles não levam a estados estacionários do sistema. Desta forma, eles são tratados usando a teoria de perturbação dependente do tempo, resultando em transições entre os estados estabelecidos pela interação estática. Em materiais luminescentes, o termo mais importante é  $\Sigma V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  que dá origem a emissão e absorção de fótons a partir do decaimento radiativo nos íons. Isto envolve a interação entre a carga dos elétrons e o campo elétrico e a interação entre o spin do elétron e o campo magnético (SOLÉ et al, 2005). Dependendo da intensidade do termo do campo cristalino, em comparação com os três termos para o íon livre, diferentes aproximações podem ser consideradas para a solução da equação:

Campo cristalino forte:  $H_{SO} < H_{ee} < H_{CC}$ . Nesta situação o campo cristalino é o termo dominante sobre ambas as interações spin-órbita e elétron-elétron. Aplica-se aos *íons metais de transição* em algumas redes cristalinas (SOLÉ et al, 2005).

Campo Cristalino intermediário:  $H_{SO} < H_{CC} < H_{ee}$ . Neste caso, o campo cristalino é mais forte do que a interação spin-orbita, mas é menos importante do que a interação entre os elétrons de valência. Esse tipo de campo é mais aplicado aos *íons metais de transição* em alguns cristais. Um exemplo é o íon  $Cr^{3+}$  (SOLÉ et al, 2005).

Campo Cristalino fraco:  $H_{CC} \ll H_{SO}, H_{ee}$ . Neste caso, os níveis de energia do íon livre estão somente ligeiramente perturbados pelo campo cristalino. Essa situação é geralmente aplicada para descrever os níveis de energia de *íons terras raras*, sendo que para esses íons, os elétrons de valência estão blindados pela camada externa  $5s^25p^6$ . Esses elétrons atuam parcialmente como escudo do campo cristalino criado pela rede do cristal. Um exemplo é o íon  $Nd^{3+}$  (SOLÉ et al, 2005).

As soluções da hamiltoniana dada pela eq.(5), para o caso específico do íon dopante ser um íon metal de transição, foram calculadas por Tanabe e Sugano (TANABE; SUGANO; 1954; TANABE; SUGANO, 1954) para as transições ópticas dentro de uma configuração eletrônica  $d^n$  específica. Essas soluções são obtidas a partir da diagonalização das matrizes da configuração eletrônica, denominadas matrizes de Tanabe-Sugano, e são a base para a análise dos espectros de fotoluminescência de metais de transição em matrizes isolantes. Tanabe e Sugano também elaboraram para cada configuração eletrônica  $d^n$ , expressões e diagramas de energia que facilitam enormemente a compreensão das transições ópticas entre os níveis desdobrados. As expressões e os diagramas correspondentes às transições ópticas são expressos em termos de três parâmetros importantes: os parâmetros de Racah, B e C, e o parâmetro de campo cristalino Dq. Esses parâmetros podem ser definidos a partir da hamiltoniana dada pela

eq. (5), e estão associados a cada uma das interações presentes na rede cristalina como descrito por:

$$\begin{array}{cccc}
 H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} & & & (7) \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \\
 B, C & \xi & Dq & 
 \end{array}$$

Os parâmetros B e C, chamados parâmetros de Racah, estão relacionados à hamiltoniana do íon livre e, devido à repulsão coulombiana entre os elétrons, eles representam uma medida da repulsão intereletrônica. Como os parâmetros de Racah B e C estão relacionados ao valor da energia de repulsão intereletrônica para o íon livre, eles fornecem uma medida do tipo de ligação predominante entre o íon dopante e os ligantes. Assim os parâmetros de Racah (B e C) denotam o grau de covalência da ligação entre os íons dopantes e os ligantes do cristal, sendo essa energia de repulsão intereletrônica originária da hamiltoniana  $H_{ee}$ .

O parâmetro de campo cristalino, Dq, é responsável pelo desdobramento dos termos de energia do íon livre na presença de um campo cristalino. Esse parâmetro depende da carga efetiva dos ligantes  $Q$ , do valor médio do raio orbital  $r$  e da distância íon-ligante  $R$  e sua dependência pode ser expressa por:

$$Dq \propto \frac{Q\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (8)$$

A partir desta equação, observamos que a intensidade do campo cristalino enfraquece quando o raio orbital diminui. Do mesmo modo, quanto maior à distância íon-ligante ( $R$ ), menor a intensidade do campo cristalino.

Os valores dos parâmetros Dq, B e C são determinados através dos espectros de absorção óptica e também através da utilização das matrizes e diagramas de Tanabe-Sugano da configuração do íon dopante. Na seção 1.2.1 mostraremos as expressões e o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^3$  do íon de  $Cr^{3+}$ .

O parâmetro de acoplamento spin-órbita,  $\xi$ , considera desdobramentos adicionais dos níveis do íon livre em cristais, causados pela interação entre o momento angular orbital e o spin do íon. Como mencionou-se, nos casos dos campos cristalinos intermediário e forte, esta interação é extremamente fraca quando comparado a  $H_{cc}$  e  $H_{ee}$ , e pode ser desconsiderada. Este parâmetro tem um papel importante no caso em que o campo cristalino é fraco, ou seja, para íons terras raras.

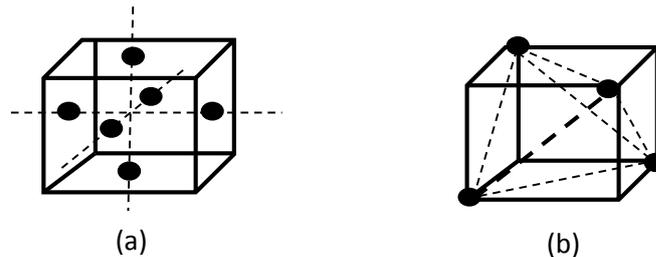
### 1.1.1 Simetria

Na seção anterior foi visto que no momento em que o íon livre é inserido na rede de um composto inorgânico seus níveis de energia são desdobrados. Esses desdobramentos vão depender da simetria da rede do cristal, ou seja, da distribuição espacial dos íons ligantes em torno do íon dopante. Deste modo, utilizando uma aproximação de primeira ordem, considera-se dois tipos de simetria para ocupação do íon dopante:

Sítios com simetria octaédrica: Os seis íons ligantes localizam-se em torno do íon central, formando um octaedro, fig. 1(a);

Sítios com simetria tetraédrica: Os quatro íons ligantes localizam-se em torno do íon central formando um tetraedro, fig. 1(b);

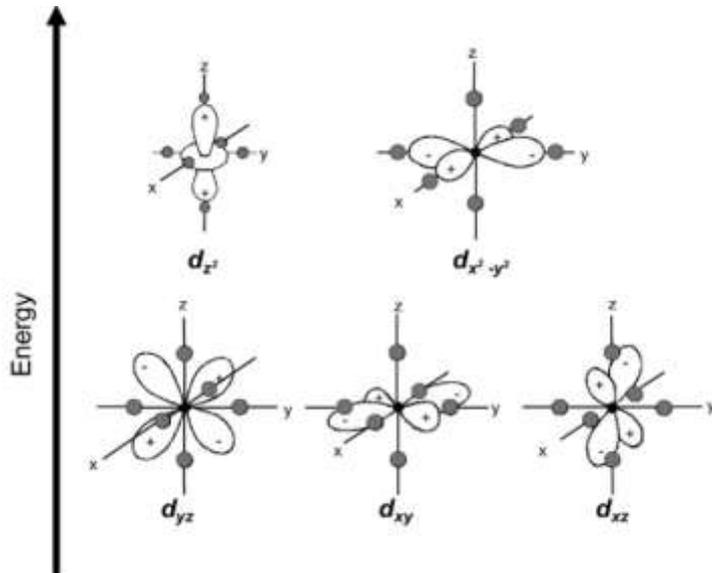
Figura 1: Arranjo do íon ligante (pontos preto) em torno de um íon central (localizado no centro do cubo, mas não exibido na figura): (a) octaédrico, (b) tetraédrico.



Fonte: SOLÉ et al, 2005, p. 158. Adaptada pela autora.

Estes dois tipos de simetria são de extrema importância para a compreensão do comportamento do íon dopante inserido na rede cristalina, pois a orientação espacial do íon livre, representada pelos cinco orbitais de configuração  $d^n$ , acaba por ser modificada. Caso o íon livre esteja na ausência do campo cristalino, os cinco orbitais devem apresentar a mesma energia. Os cinco orbitais são descritos por  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , e  $d_{zx}$ , que correspondem às funções reais derivadas das combinações lineares de harmônicos esféricos (FOX, 2001). Eles podem ser considerados inscritos em uma simetria cúbica, a princípio sem distorções (NEWMAN et al, 2007) e estão representados na fig. 2.

Figura 2: Orientação dos orbitais  $d$  no espaço e aproximação dos ligantes com carga negativa através dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ .



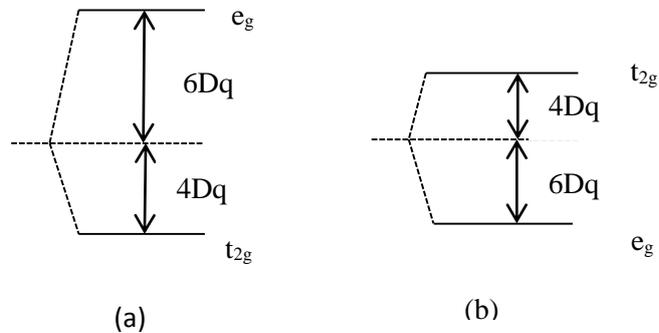
Fonte: SOLÉ, 2005, p. 155.

Deste modo considerando que o íon de configuração  $d^n$  esteja localizado em uma rede de simetria octaédrica, como visto anteriormente, os níveis de energia do íon dopante se desdobram, de modo que os três orbitais ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) serão afetados da mesma forma pelo ambiente octaédrico dos íons ligantes. Isso ocorre devido a similar simetria, ou seja, possuem seus lóbulos apontados para uma direção entre os íons negativamente carregados. Em outras palavras, estes três orbitais possuem a mesma energia. De forma similar, os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  por possuírem lóbulos apontados em direção aos íons negativamente carregados, também serão afetados pela simetria octaédrica dos íons ligantes. Isto significa que o estado de energia  $d^n$ , cinco vezes degenerado, se divide em dois níveis de energia em um ambiente octaédrico: um triplamente degenerado associado com os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  (chamado  $t_{2g}$ ) e outro duplamente degenerado associado com os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  (chamado de  $e_g$ ) (SOLÉ et al, 2005).

Assim, para a configuração octaédrica, o nível de energia triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) em termos de energia apresenta-se em um nível inferior ao nível original do íon livre por um fator de  $4Dq$ . Isso se deve ao fato que os lóbulos desses orbitais se acomodam entre os ligantes para essa simetria, gerando uma configuração mais estável. Para o nível duplamente degenerado ( $e_g$ ), o nível energético se apresenta mais alto que o nível original por um fator de  $6Dq$ . Nesse caso, os lóbulos desses orbitais estão diretamente direcionados aos íons ligantes. Em um campo cristalino de simetria tetraédrica, a situação se inverte: o nível triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) é superior ao nível original por  $4Dq$  e o nível duplamente degenerado ( $e_g$ ) é inferior ao original

por uma quantidade de  $6Dq$ . A separação entre os níveis de energia desdobrados pelos campos de simetrias octaédrica e tetraédrica é igual a  $10Dq$ , como mostra a fig. 3.

Figura 3: Esquema da divisão dos níveis de energia para um campo cristalino para diferentes simetrias: (a) octaédrico, (b) tetraédrico.



Fonte: SOLÉ, 2005, p. 159. Adaptada, pela autora.

A intensidade do parâmetro de campo cristalino para as duas simetrias, octaédrica e tetraédrica, estão relacionadas entre si através da seguinte relação:

$$Dq(\text{octaédrica}) = -\frac{9}{4}Dq(\text{tetraédrica}) \quad (9)$$

em que se assume que a distância ( $R$ ), na eq. (8), entre o íon dopante e os ligantes são praticamente as mesmas para ambas as simetrias. Na eq. (9) o sinal de negativo indica a inversão entre os estado  $t_{2g}$  e  $e_g$  em relação a simetria octaédrica. Compreendendo os tipos de simetria do íon livre quando inserido em uma rede cristalina, possibilita o melhor entendimento, das transições dos níveis de energia de situações particulares, como por exemplo, as envolvendo os íons metais de transição e os íons terras raras, como será relatado nas seções seguintes.

## 1.2 Íons Metais de transição

Íons metais de transição (MT) são frequentemente usados como dopante opticamente ativo em fósforos comerciais e em laser de estado sólido sintonizáveis. Íons MT são formados a partir de átomos no quarto período da tabela periódica, iniciando-se do átomo de cálcio (elemento 20 na tabela periódica), com configuração eletrônica  $(Ar)4s^2$ , até o átomo de zinco (elemento 30) com configuração eletrônica  $(Ar)3d^{10}4s^2$ . Átomos dos íons MT tendem a perder elétrons da camada  $4s$  e, em alguns casos, perdem ou ganham elétrons da camada  $3d$  para formar

diferentes tipos de cátions estáveis. Assim, íons MT têm uma configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$ , onde  $n$  ( $1 < n < 10$ ) indica o número de elétrons em 3d. Esses elétrons são responsáveis pelas transições ópticas (eles são os elétrons de valência). Os orbitais 3d nos íons MT têm raio relativamente largo e não são blindados pela camada externa, de modo que o acoplamento forte íon-rede tende a ocorrer nos íons MT (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

### 1.2.1 Espectroscopia dos íons $\text{Cr}^{3+}$ ( $3d^3$ )

O íon  $\text{Cr}^{3+}$ , particularmente no material rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), tem sido exaustivamente estudado por espectroscopistas (KOSTYUKOV et al, 2016; PENILLA et al, 2016; HUANG; MOOS, 1968; PUNKKINEN et al, 1969; TRINKLER et al, 2012). O íon de  $\text{Cr}^{3+}$  tem bandas de forte absorção no visível e as transições luminescentes podem ser tão acentuadas e com uma eficiência quântica tão alta que vestígios de  $\text{Cr}^{3+}$  são facilmente detectados e identificados em muitos sólidos (HENDERSON; IMBUSCH, 2006). Os níveis de energia do íon livre  $\text{Cr}^{3+}$  são conhecidos a partir da experiência e limitados de acordo com o encontrado nos cálculos teóricos. Nos cálculos geralmente são negligenciados ambos os efeitos de campo cristalino e de spin-órbita, levando-se em conta somente a interação de Coulomb entre os elétrons 3d. Desse modo, o estado do íon livre dos íons metais de transição são governados pela interação elétron-elétron e são rotulados pelo estado  $^{2S+1}L$  (usualmente chamado de termos L – S), onde S é o spin total e L é o momento angular total. A energia de separação entre os vários estados  $^{2S+1}L$  é geralmente dada em termos dos parâmetros de Racah (A, B e C). Todos esses parâmetros estão relacionados a interação elétron-elétron. Estes parâmetros descrevem a força da interação eletrostática entre os elétrons. Tanabe e Sugano (TANABE; SUGANO, 1954; TANABE; SUGANO, 1954), calcularam as energias dos estados derivados dos íons  $3d^n$  (de  $n=2$  a  $n=8$ ) como função da força do campo octaédrico. Esses cálculos são representados no diagrama de Tanabe – Sugano, que é extremamente usado na interpretação dos espectros dos íons metais de transição nas variedades das redes cristalinas. O diagrama de Tanabe – Sugano mostra como o nível  $^{2S+1}L$  do íon livre é desdobrado como razão entre a força do campo cristalino e o aumento da interação intereletrônica (a razão é medida em unidade de  $Dq/B$ ). O desdobramento de cada nível do íon livre por um campo cristalino octaédrico está indicado na tab. 1.

Tabela 1: Termos de energia LS para o íon livre para a configuração  $d^3$  e desdobramentos dos níveis do íon livre em um campo cristalino octaédrico.

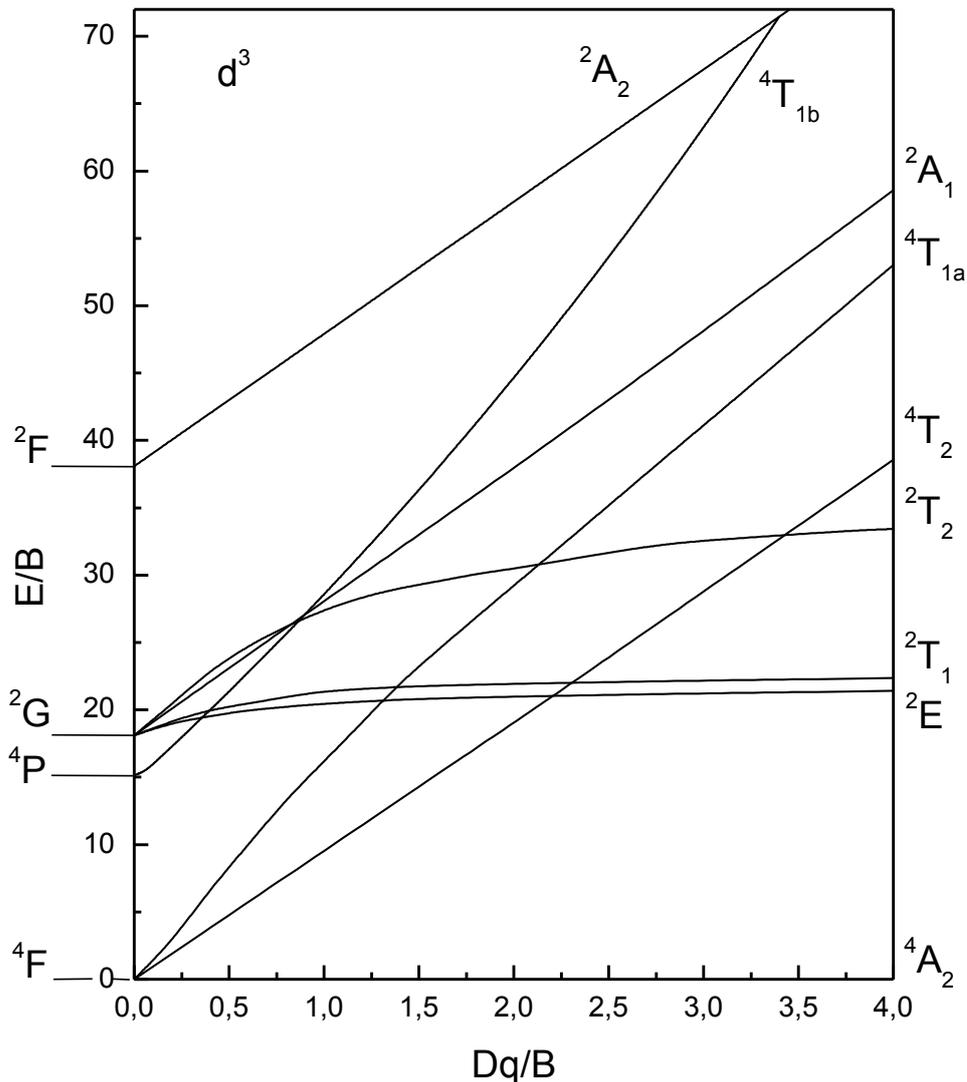
Energias dos termos de LS	Desdobramento do campo octaédrico
${}^4F = 3A - 15B$	${}^4A_2 + {}^4T_1 + {}^4T_2$
${}^4P = 3A$	${}^4T_1$
${}^2H = 3A - 6B + 3C$	${}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$
${}^2P = 3A - 6B + 3C$	${}^2T_1$
${}^2G = 3A - 11B + 3C$	${}^2A_1 + {}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$
$2F = 3A + 9B + 3C$	${}^2A_2 + {}^2T_1 + {}^2T_2$
$a^2D = 3A + 5B + 5C + \alpha^*$	${}^2E + {}^2T_2$
$B^2D = 3A + 5B + 5C - \alpha^*$	${}^2E + {}^2T_2$

$$\alpha^* = (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}$$

Fonte: HENDERSON; IMBUSCH, 2006, p. 410.

As energias resultantes dos termos LS do íon livre são expressadas em termos dos parâmetros de Racah A, B, C, como mostra a tab. 1. Uma vez que estamos apenas interessados em diferenças de energia, o termo comum  $3A$  nessas expressões é ignorado e somente os dois parâmetros de Racah B e C são utilizados para classificar os níveis de energia do íon livre (HENDERSON; IMBUSCH, 2006). Em muitos cristais, o íon  $Cr^{3+}$  ocupa sítios octaédricos ou sítios de cátions octaédricos próximos. O campo cristalino octaédrico, caracterizado pelo parâmetro  $Dq$ , deve ser agora levado em conta. O desdobramento de cada nível do íon livre pelo campo cristalino também está indicado na tab. 1. O diagrama de Tanabe – Sugano para  $3d^3$  está reproduzido na fig. 4.

Figura 4: Diagrama de Tanabe – Sugano para a configuração  $3d^3$ .



Fonte: A autora, 2016.

Na construção desses diagramas para cada íon específico, um valor aproximado de  $C/B$  é assumido, e uma vez que existem apenas dois parâmetros variáveis,  $Dq$  e  $B$ , pode-se traçar um gráfico de  $E/B$  em função de  $Dq/B$ . Tais diagramas de níveis de energia são muito úteis na comparação inicial com um espectro experimental. Uma vez que vários espectros foram identificados, mais refinada comparação pode ser feita entre teoria e experimento e mais exatos valores de  $Dq$ ,  $B$  e  $C$  serão deduzidos. O diagrama de Tanabe – Sugano construído dessa maneira para o íon  $Cr^{3+}$  no  $Al_2O_3$  (rubí) é assumido como  $\gamma = C/B = 4,8$  e para  $Dq/B$  o valor de 2,8 (HENDERSON; IMBUSCH, 2006). Para a maioria dos óxidos dopados com cromo, o valor de  $Dq/B$  é menor que para o rubí. O valor de  $Dq$  é obtido diretamente da energia correspondente ao pico da banda de absorção  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  sendo igual a  $10Dq$ . Valores de  $Dq/B$  para este

íon caem no intervalo de 1,5 – 3,0. Quando o valor de  $Dq/B$  é inferior a 2,3 o menor estado excitado é o  ${}^4T_2$ , enquanto que para valores maiores de  $Dq/B$  o menor estado excitado é  ${}^2E$ .

Este é um conveniente meio de distinguir íons de  $Cr^{3+}$  em um campo cristalino fraco, para o qual o nível  ${}^4T_2$  está abaixo de  ${}^2E$ , e entre íons de  $Cr^{3+}$  em campo cristalino, em que temos o nível  ${}^2E$  abaixo de  ${}^4T_2$ . O valor de  $Dq/B$  para o ponto de cruzamento entre o nível  ${}^2E$  e o nível  ${}^4T_2$  visto no diagrama da figura 4 depende ligeiramente do valor de  $C$ .

Na figura 4, os níveis de energia do íon livre, estão representados pelos níveis  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2G$  e  ${}^2F$ , que são mostrados do lado esquerdo, medidos em unidades de energia. A divisão das componentes de cada nível de energia do íon livre em um campo cristalino octaédrico está mostrada do lado direito, que é representado pelos níveis  ${}^4A_2$ ,  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$ ,  ${}^2T_2$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^4T_{1a}$ ,  ${}^2A_1$ ,  ${}^4T_{1b}$ ,  ${}^2A_2$ . Por exemplo, no diagrama, o estado fundamental  ${}^4F$  está dividido em três níveis de energia em um campo octaédrico; o nível fundamental  ${}^4A_2$  e dois níveis excitados  ${}^4T_2$  e  ${}^4T_1$ . Como pode ser visto na mesma figura existem dois níveis,  ${}^2E$  e  ${}^2T_1$  com energias que são frequentemente independentes do campo cristalino. Além disso, a energia do estado  ${}^2T_2$  é também quase constante para  $Dq/B > 1$ . Assim, a posição no espectro da transição entre  ${}^4A_2$  do nível fundamental e os níveis  ${}^2E$ ,  ${}^2T_1$  e  ${}^2T_2$  são também praticamente independentes da força do campo cristalino.

### 1.3 Íons terras raras

Os íons terras raras (TR), também conhecidos como íons lantanídeos, são comumente usados para aplicações, como por exemplo, lasers e amplificadores. Esses íons são formados pela ionização de um número de átomos localizados na tabela periódica depois do lantânio: do átomo cério ( $Ce^{3+}$  número atômico 58), que tem configuração externa  $5s^25p^65d^14f^16s^2$ , até o átomo itérbio ( $Yb^{3+}$  número atômico 70) com configuração eletrônica externa  $5s^25p^65d^14f^{14}6s^2$ . Estes átomos são usualmente incorporados em cristais como cátions divalentes ou trivalentes (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

#### 1.3.1 Espectroscopia dos íons $Nd^{3+}$ ( $4f^3$ )

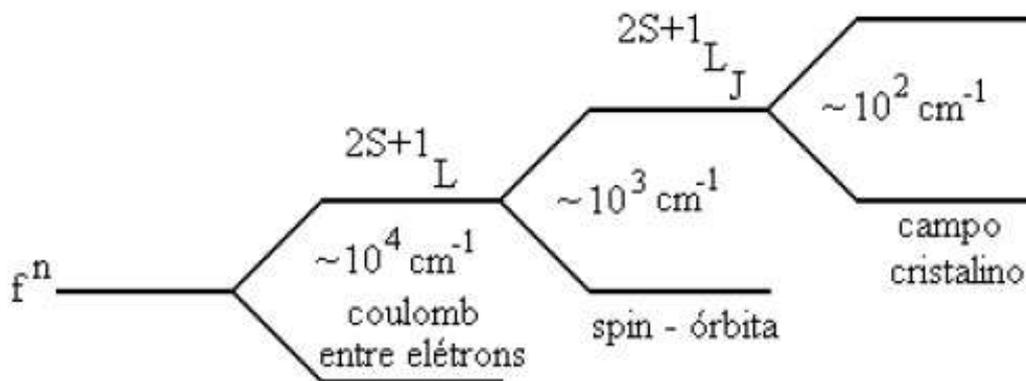
Íons trivalentes lantanídeos têm uma configuração eletrônica externa  $5s^25p^64f^n$ , onde  $n$  varia de 1 ( $Ce^{3+}$ ) a 13 ( $Yb^{3+}$ ) e indica o número de elétrons não preenchidos na camada  $4f$ . Os

elétrons  $4f^n$  são, de fato, os elétrons de valência, responsáveis pelas transições ópticas (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

Esses elétrons de valência são protegidos pelas camadas 5s e 5p dos elétrons externos da configuração menos energética. Por causa desse efeito de proteção, os elétrons de valência dos íons terras raras trivalentes são fracamente afetados pelos íons ligantes em um cristal. Conseqüentemente, o termo de interação spin-orbita na Hamiltoniana do íon livre é dominante sobre o termo de campo cristalino. Esse campo cristalino distorce a camada fechada do íon terra rara produzindo um efeito nos níveis de energia 4f, isto é, remove para um certo grau a degenerescência do íon livre do nível 4f, produzindo uma modificação importante nos níveis de energia (mas isto depende da simetria do cristal). Essa modificação causa uma ligeira perturbação no estado  $^{2S+1}L_J$  do íon (TR), quando estes íons são incorporados no cristal (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

Diante disso, os níveis de energia desses íons são determinados por três efeitos de desdobramento do nível  $4f^n$ , conforme ilustra a fig.5, (STERN et al, 1968). Após a interação coulombiana ter dado origem aos termos  $^{2S+1}L$ , cada um dos níveis desdobra-se em  $2S+1$  novos termos, que é a multiplicidade decorrente das possíveis orientações do spin total S. Sob a ação de um campo cristalino os níveis podem se desdobrar em, no máximo,  $2J+1$  subníveis para J inteiro e  $J+1/2$  para J semi-inteiro, dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos, denominado efeito Stark.

Figura 5: Desenho esquemático do desdobramento do nível  $f^n$ .



Fonte: STERN et al, 1968, p. 380.

Devido à blindagem eletrônica, a hamiltoniana do sistema composto por um íon terra rara em uma matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta a aproximação de campo

fraco. Desse modo, a hamiltoniana do sistema pode ser descrita como (YEN; SELZER, 1986; JUDD, 1963; CONDON; SHORTLEY, 1935):

$$H = T + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{s-o} + V_{cr} \quad (10)$$

$T$ : energia cinética;

$V_{n-e}$ : energia potencial de interação entre núcleo e os elétrons;

$V_{e-e}$ : energia potencial de interação eletrostática, definindo os termos  $^{2S+1}L$ ;

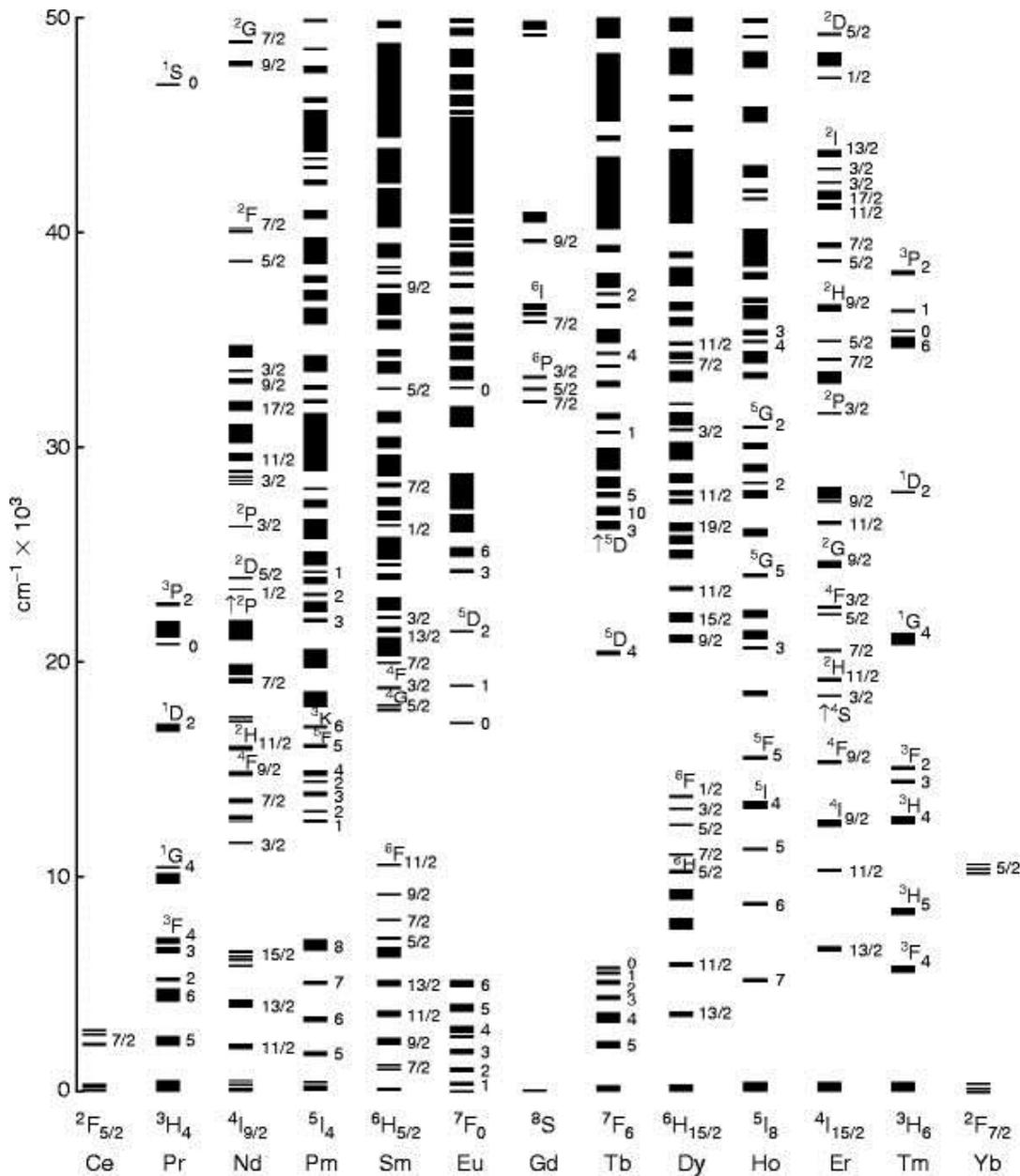
$V_{s-o}$ : energia potencial de interação spin-órbita, decompondo os termos nos níveis  $^{2S+1}L_J$ ;

$V_{cr}$ : energia potencial de interação entre o campo cristalino e os elétrons, introduzindo no máximo de  $2J+1$  em subníveis (efeito Stark).

Assim, o efeito do campo cristalino é produzir um mínimo de deslocamento nas energias destes estados e causar adicional divisão dos níveis. Contudo, a quantidade deste deslocamento e o desdobramento da energia é muito menor do que o desdobramento spin-orbita e assim, o espectro óptico do  $(TR)^{3+}$  é bastante similar ao esperado para o íon livre. Além disso, isso implica que a principal característica do espectro de um íon  $(TR)^{3+}$  é ser similar de um cristal a outro. A interpretação do espectro de absorção e luminescência dos lantanídeos  $(TR)^{3+}$  em cristais é baseado no sistemático espectro medido em uma particular rede, cloreto de lantânio ( $LaCl_3$ ) (DIEKE; CROSSWHITE, 1963; REIDE, 2013). Esse espectro foi obtido por Dieke e colaboradores (1968) e fornece um famoso diagrama de níveis de energia, o então chamado diagrama Dieke, como é visto na fig.6 (REIDE, 2013).

Esse diagrama mostra os níveis de energia do estado  $^{2s+1}L_J$  para íons  $(TR)^{3+}$  no  $LaCl_3$ . A largura de cada estado indica a magnitude do desdobramento do campo cristalino. De acordo com sua degenerescência, o número máximo de divisões dos componentes para cada multipletto  $^{2s+1}L_J$  é  $(2J+1)$  para  $J$  inteiro ou  $(J+1/2)$  para  $J$  semi-inteiro. Contudo, o número atual de componentes é determinada pela simetria local em volta do íon  $(TR)^{3+}$  no cristal.

Figura 6: Diagrama níveis de energia dos íons terras raras no  $\text{LaCl}_3$ .



Fonte: REIDE, 2013, p. 210.

O neodímio é o íon mais frequentemente usado em laser de estado sólido, mostrando vários grupos de linhas nas bandas de absorção óptica. Para o íon de neodímio, com o número de elétrons na última camada sendo igual a três, temos a seguinte regra de seleção:  $\Delta J \leq 6$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta L \leq 6$  que refere-se a aproximação Russell-Saunders (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

Assim, com a ajuda do diagrama Dieke, nós podemos propriamente atribuir aos diferentes grupos de linhas os estados específicos  $2s+1L_J$ . Embora em alguns casos a sobreposição entre diferentes estados seja observada. Esse é um importante passo na subsequente identificação e rotulação dos subníveis de energia responsáveis pelas diferentes

linhas no espectro. A rotulação dos subníveis de energia utiliza-se da Regra de Hund ou princípio da máxima multiplicidade. Essa regra mostra que, quanto maior o número de elétrons com spin paralelos num orbital incompleto, a energia será menor. Na tab.2, tem-se o número de elétrons e o número de orbitais referentes aos subníveis de um átomo.

Tabela 2: Número máximo de elétrons em cada subnível.

Subnível	Número de elétrons por subnível	Número de orbitais
s	2 elétrons	1
p	6 elétrons	3
d	10 elétrons	5
f	14 elétrons	7

Fonte: A autora, 2016.

O íon de neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ), de acordo com o diagrama de Pauling, possui a seguinte distribuição eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4s^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$ . Para a identificação do nível fundamental  $^4I_{9/2}$ , utilizamos o subnível da camada externa  $4f^3$ . A tab.3 mostra os spins distribuídos nos orbitais referente ao subnível f.

Tabela 3: Orbitais referente ao subnível f.

Número quântico de momento magnético ( $m_l$ )	Spin	Número quântico de spin ( $m_s$ )
-3	↑	+1/2
-2	↑	+1/2
-1	↑	+1/2
0		
+1		
+2		
+3		

Fonte: A autora, 2016.

A energia dos elétrons nos átomos é descrita pelos números quânticos:

Número quântico principal (n):

O número quântico principal pode tomar como valor qualquer número inteiro positivo.

Número quântico de momento angular ou azimutal (secundário) (l):

O número quântico de momento angular, ou azimutal, informa-nos sobre a forma dos orbitais. Como o próprio nome indica, o valor de l define o momento angular do elétron, sendo que o aumento do seu valor implica o aumento correspondente do valor do momento angular. Para um dado valor de n, l pode ter como valores possíveis os números inteiros de 0 a (n-1) (ATKINS; JONES, 2006).

Número quântico magnético ( $m_l$ ):

O número quântico magnético especifica a orientação permitida para uma nuvem eletrônica no espaço, sendo que o número de orientações permitidas está diretamente relacionado à forma da nuvem (designada pelo valor de l). Dessa forma, esse número quântico pode assumir valores inteiros de -l, passando por zero, até +l (ATKINS; JONES, 2006).

Número quântico de spin ( $m_s$ ):

O número quântico de spin indica a orientação do elétron ao redor do seu próprio eixo. Como existem apenas dois sentidos possíveis, este número quântico assume apenas os valores - 1/2 e +1/2 (ATKINS; JONES, 2006).

Estes quatro números quânticos, além de se complementarem, permitem fazer uma descrição completa dos elétrons nos átomos, pois eles dizem a orientação espacial da nuvem eletrônica, momento angular orbital (L), da orientação do próprio elétron na nuvem, o Spin total (S), além dos níveis principais de energia do elétron e do subnível de energia. As tab. 4 e 5 mostram algumas propriedades do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Tabela 4: Propriedade do íon de Nd<sup>3+</sup>:

Momento angular orbital	Spin total	Momento angular total
$L = \left  \sum m_l \right $	$S = \left  \sum m_s \right $	$J = L - S$
$L = 6$	$S = 3/2$	$J = 9/2$

Fonte: A autora, 2016.

Tabela 5: Propriedade do íon de Nd<sup>3+</sup>:

Termos dos estados	Momento angular orbital (L)
S	0
P	1
D	2
F	3
G	4
H	5
I	6
K	7

Fonte: A autora, 2016.

Tendo por base os parâmetros expostos na tab. 4 e 5, pode-se identificar a transição eletrônica do estado fundamental do íon de neodímio como sendo  ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . As transições dos níveis excitados podem ser obtidas pelo diagrama Dieke visto na fig.6.

## 1.4 Luminescência

A luminescência refere-se a emissão de luz a partir de um estado eletrônico excitado de uma espécie de molécula. Ela ocorre quando um sistema atômico absorve fótons com uma determinada frequência, possibilitando a emissão em um comprimento de onda diferente do comprimento de onda utilizado para a excitação. Essa emissão ocorre quando o sistema atômico retorna para o estado fundamental pela emissão espontânea de fótons. Contudo, a absorção de luz é somente um dos múltiplos mecanismos pelo qual um sistema pode ser excitado. De modo geral, a luminescência é a emissão de luz a partir de um sistema que é excitado por alguma forma de energia (CEES, 2008; LINDON, 1999). Na tab.6 são apresentados os mais importantes tipos de luminescência de acordo com o mecanismo de excitação.

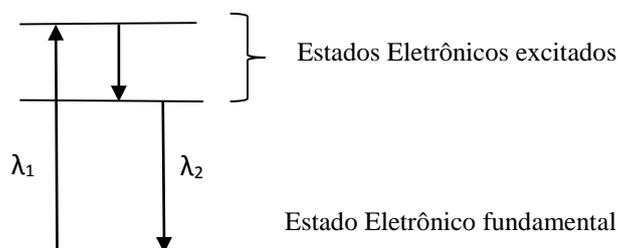
Tabela 6: Os vários tipos de luminescência.

Nome	Mecanismo de excitação
Fotoluminescência	Luz
Catodoluminescência	Elétrons
Radioluminescência	Raios-X, $\alpha$ , $\beta$ , ou raios- $\gamma$
Termoluminescência	Calor
Eletroluminescência	Campo elétrico ou corrente elétrica
Triboluminescência	Energia mecânica
Sonoluminescência	Ondas de som em líquidos
Quimioluminescência e bioluminescência	Reações químicas

Fonte: SOLÉ et al, 2005, p. 17.

Nesse trabalho, o mecanismo utilizado é a fotoluminescência. Nesse caso, a molécula absorve luz de comprimento de onda  $\lambda_1$ , decai para um nível de menor energia no estado eletrônico excitado e em seguida emite luz de comprimento de onda  $\lambda_2$  decaindo radiativamente para o estado eletrônico fundamental. Esse processo pode ser observado na fig.7.

Figura 7: Desenho esquemático de três níveis de energia.



Fonte: A autora, 2016.

#### 1.4.1 Processos de relaxação não-radiativa

Na seção anterior foi visto que quando uma molécula absorve luz, um elétron é promovido do estado eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado. Nesse tipo de processo ocorrem transições radiativas e não-radiativas, levando à observação da fotoluminescência. Essa situação é tipicamente ilustrada por um diagrama de níveis de energia, chamado diagrama de Jablonski, fig. 8 (LINDON et al, 1999).



Conversão interna: Se a molécula é excitada de um estado singlete  $S_1$  para um estado de maior energia por exemplo  $S_2$ , um relaxamento rápido geralmente não-radiativo ocorre para baixas energias do estado excitado singlete  $S_1$ , como é visto no processo 2. Estes processos normalmente ocorrem na escala de tempo de  $10^{-12}$  s (LINDON et al, 1999).

Cruzamento Intersistema: Nesse caso, o processo de relaxação entre diferentes estados excitados não está limitado aos estados com mesma multiplicidade de spin. Um processo em que a relaxação acontece entre estados excitados de diferentes multiplicidade de spin é chamado de cruzamento intersistema. A relaxação de  $S_1$  para  $T_1$ , processo 3, é um exemplo de um cruzamento intersistema. É um processo que geralmente ocorre em uma probabilidade menor do que a conversão interna pelo motivo da multiplicidade de spin não ser conservada. Devido à menor probabilidade para os processos de cruzamento intersistema, eles ocorrem mais lentamente ( $\sim 10^{-8}$  s) do que as conversões internas (LINDON et al, 1999).

De-excitação não-radiativa: A energia de excitação armazenada nas moléculas após a absorção deve ser dissipada devido à lei da conservação da energia. Os processos não-radiativos, como est já mencionados ocorrem muito rapidamente e apenas uma pequena quantidade de energia é liberada. O resto da energia armazenada será dissipada quer radiativamente, por emissão de fótons (luminescência), ou não-radiativamente, pela liberação de energia térmica, como mostrado no processo 4, visto na fig. 8. Estes processos resultam na liberação de uma quantidade infinitesimal de calor que não pode ser normalmente medida experimentalmente. A evidência experimental para o processo de des-exitação não-radiativa é a extinção da luminescência.

Para medir o tempo de vida associado às transições eletrônicas dos centros opticamente ativos do material luminescente, depois de excitados por uma fonte luminosa, usamos o método de deslocamento de fase. Neste método o espectrômetro (ver sessão 2.4) é fixado no comprimento de onda que corresponde ao baricentro da banda de luminescência (comprimento de onda que fornece um sinal intenso). Identifica-se no amplificador síncrono “lock-in” a fase  $\emptyset$  relacionada ao sinal maximizado pela excitação. Em seguida, muda-se a posição da rede de difração do espectrômetro até que a luz de excitação espalhada pela amostra seja detectada pela fotomultiplicadora e variamos a fase no amplificador “lock-in” até que o sinal seja novamente maximizado, nesse caso retirou-se o filtro. Esta fase  $\emptyset_0$  corresponde a um tempo de decaimento zero (luz direta). Com estes dados experimentais e com a frequência de modulação da amplitude

da luz  $\nu$ , que é idêntica para a medida de  $\phi$  e de  $\phi_0$ , pode-se obter o tempo de vida  $\tau$  ou tempo de decaimento do estado luminescente, dado por:

$$\tau = \frac{\tan|\phi-\phi_0|}{2\pi\nu} \quad (11)$$

#### 1.4.2 Processos radiativos: Fluorescência e Fosforescência

A regra de seleção de spin para transições eletrônicas afirma que, transições permitidas por spin são aquelas em que a multiplicidade de spin é a mesma para os estados eletrônicos iniciais e finais. Portanto, transições permitidas por spin são mais propensas a acontecer do que transições proibidas por spin. Fluorescência refere-se a emissão de luz associada com a transição radiativa a partir de um estado eletrônico excitado que tem a mesma multiplicidade de spin que o estado eletrônico fundamental. Na fig.8, a fluorescência está representada pela transição radiativa  $S_1 \rightarrow S_0$ . Uma vez que as transições são permitidas por spin, elas ocorrem muito rapidamente e os tempos de vida médios dos estados excitados responsáveis pela fluorescência são tipicamente  $< 10^{-6}$  s (LINDON et al, 1999).

Transições eletrônicas entre estados de diferentes multiplicidade de spin são proibidas por spin, o que significa que elas são menos prováveis que as transições permitidas por spin. No entanto, as transições proibidas por spin tornam-se mais prováveis quando aumenta-se o acoplamento spin-orbita. Portanto, se o estado excitado tripleto é populado pelo cruzamento intersistema então a luminescência poderia ocorrer a partir do estado tripleto para o estado fundamental.

Fosforescência refere a emissão de luz associada com a transição radiativa a partir de um estado eletrônico que tem uma multiplicidade de spin diferente daquela do estado eletrônico excitado. Na fig.8, a fosforescência é representada pela transição  $T_1 \rightarrow S_0$ . Uma vez que na fosforescência as transições são proibidas por spin, elas ocorrem de forma lenta e o tempo médio de vida dos estados excitados responsáveis pela fosforescência variam tipicamente de  $10^{-6}$  s a vários segundos.

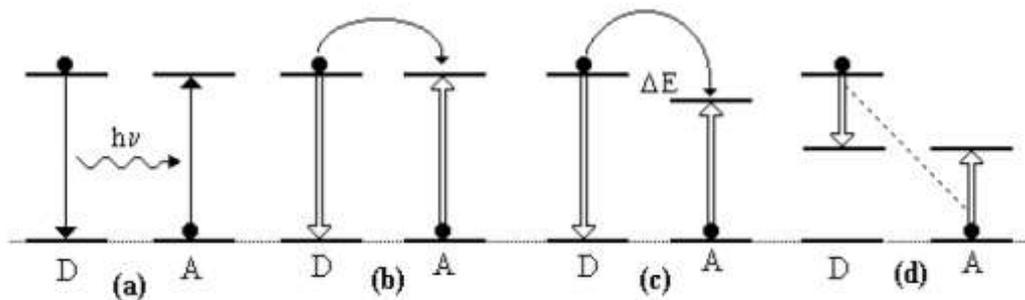
Os materiais luminescentes são frequentemente materiais sólidos inorgânicos consistindo de uma rede hospedeira, que é usualmente dopada com impurezas. As concentrações de impurezas são geralmente pequenas, visto que, para altas concentrações, a eficiência do processo de luminescência diminui. A absorção de energia, que é usada para excitar a luminescência, ocorre tanto pela rede hospedeira ou pelo dopante que foi

intencionalmente inserido na rede. Na maioria dos casos, a emissão ocorre pelos íons impurezas, que são chamados de íons ativadores quando geram a emissão desejada. Quando o íon ativador apresenta uma fraca absorção, um segundo tipo de impureza pode ser adicionada (sensibilizador), que absorve a energia e posteriormente transfere a energia para o íon ativador. Esse processo envolve o transporte de energia através dos materiais luminescentes. Frequentemente, o comprimento de onda da emissão pode ser ajustado pela escolha adequada do íon impureza, sem mudar a rede em que o íon impureza foi incorporado (LINDON et al, 1999).

### 1.5 Transferência de energia entre íons em um sólido

Quando um sólido contém mais do que um tipo de íon impureza, as propriedades ópticas podem ser afetadas pelo processo de transferência de energia. Esse mecanismo foi explicado por Förster em 1946 em uma aproximação dipolo para transferência de energia entre moléculas orgânicas [14]. Posteriormente, em 1953, Dexter generalizou a teoria para maiores ordens de interação, incluindo efeito de troca entre centros opticamente ativos e aplicou a teoria da transferência da energia para íons em sólidos inorgânicos (SOLÉ et al, 2005). A transferência de energia de um íon doador (D) para um íon aceitador (A) pode ocorrer de quatro formas distintas conforme ilustrado na fig.9.

Figura 9: Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental.



Legenda: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) “*quenching*” entre íons doador e aceitador.

Fonte: AUZEL, 1994, p. 532.

Radiativa ressonante: ocorre quando o doador emite uma radiação (fóton) que é absorvida pelo aceitador.

Não radiativa ressonante: ocorre por meio de uma interação eletromagnética entre os níveis do doador e do aceitador, sem envolver a emissão de fótons.

Não radiativa assistida por fônons: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, com a necessidade da assistência de fônons da rede para absorver o excesso (ou fornecer a falta) da energia transferida do doador para o aceitador.

“*quenching*” ou relaxação cruzada: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, tal que, a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para o aceitador deixando ambos os íons em estados excitados intermediários.

A probabilidade de transferência de energia ( $P_t$ ) a partir do centro doador para o centro aceitador pode ser escrita como segue (FOX, 2001):

$$P_t = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_D \psi_{A^*} \rangle| H_{int} |\psi_{D^*} \psi_A|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (12)$$

em que  $\psi_D$  e  $\psi_{D^*}$  denotam as funções de onda do centro doador no estado fundamental e no estado excitado, respectivamente,  $\psi_A$  e  $\psi_{A^*}$  são as funções de onda do centro aceitador no estado fundamental e excitado, respectivamente, e  $H_{int}$  é a hamiltoniana de interação D-A. A integral na eq. (12) representa a sobreposição entre a emissão normalizada do doador da função  $g_D(E)$ , e a absorção normalizada do aceitador, função  $g_A(E)$ . Este termo é necessário para a conservação da energia, sendo máximo quando D e A são centros onde os níveis de energia coincidem, esse caso é chamado de transferência de energia ressonante. Contudo, quando D e A são centros diferentes, é usual encontrar uma energia defasada entre a transição do íon doador e aceitador. Neste caso, o processo de transferência de energia necessita ser assistido pela rede de fônons de apropriada energia,  $\hbar\Omega$ , e isto é usualmente chamado de transferência de energia assistida por fônons (SOLÉ et al, 2005). Deste modo, entendemos que a ocorrência da transferência de energia entre centros pode afetar significativamente as propriedades de luminescência do material.

Em alguns casos dois ou mais centros podem estar próximos o suficiente para interagir fortemente, formando, então, um novo centro óptico. Para o tratamento espectroscópico de centros opticamente ativos em sólidos, assume-se que esses centros estão isolados um do outro. Quando a concentração do centro é aumentada ou quando um segundo tipo de centro opticamente ativo é também introduzido, pode ser considerada a possibilidade de que dois centros são suficientemente fechados para interagir. Assim, nesse caso a interação pode ser muito fraca para ter um efeito detectável nos níveis de energia.

Em princípio, um aumento na concentração de um centro luminescente em um dado material deveria ser acompanhado por um aumento na intensidade da luz emitida, devido ao correspondente aumento na eficiência da absorção. Contudo, tal comportamento somente ocorre até uma certa concentração crítica dos centros luminescentes. Acima desta concentração, a intensidade da luminescência começa a diminuir. Este processo é conhecido como “*concentration quenching*”.

Em geral, a origem da concentração de extinção da luminescência situa-se na eficiência da transferência de energia entre os centros luminescentes. A extinção começa a ocorrer a uma determinada concentração, para a qual há uma redução suficiente na distância média entre estes centros luminescentes para favorecer a transferência de energia. Dois mecanismos são geralmente envolvidos para explicar a concentração de extinção da luminescência:

(1º) Devido à eficiência da transferência de energia, a energia de excitação pode migrar sobre um grande número de centros antes de ser emitido. No entanto, mesmo para o mais puro cristal, há sempre certa concentração de defeitos ou traços de íons que podem atuar como aceitadores de modo que a energia de excitação pode ser finalmente transferida para eles. Estes centros podem relaxar ao seu estado fundamental por emissão multifonon ou por emissão de infravermelho. Assim, eles agem como um dissipador de energia dentro da cadeia de transferência de modo que a luminescência torna-se extinta. Estes tipos de centros são chamados de *armadilhas de extinção* (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

(2º) Concentração de extinção da luminescência pode também ser produzida sem a migração real da energia de excitação entre os centros luminescentes. Isto ocorre quando a energia de excitação é perdida a partir do estado emissor através de um mecanismo de *relaxação cruzada*. Este tipo de mecanismo de relaxamento ocorre por transferência de energia ressonante entre dois centros adjacentes idênticos, devido à estrutura específica de níveis de energia destes centros. Como a concentração de extinção é resultado do processo de transferência de energia, o tempo de decaimento dos íons emitidos é reduzido quando ocorre o mecanismo de extinção (HENDERSON; IMBUSCH, 2006).

## 1.6 Absorção fotoacústica

Em 1880, Alexander Graham Bell descobriu o efeito fotoacústico. Ele observou que certo som era emitido por algumas amostras quando essas absorviam luz modulada. O sinal aparecia a partir do fato de que transições não-radiativas na amostra causam calor, e este, quando despreendido da amostra, cria um impulso de pressão formando assim uma onda sonora

da mesma frequência que a frequência do pulso de luz (LÜSCHER et al, 1984; ROSENCWAIG; GERSHO, 1978). A partir dessa descoberta, formou-se a base de um novo tipo de espectroscopia que mede a quantidade de emissão não-radiativa ocorrida depois da absorção óptica.

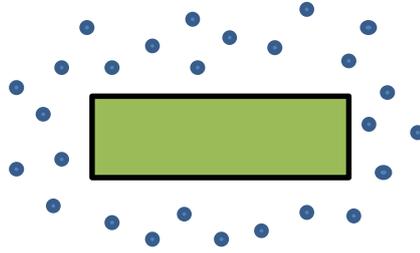
Em 1976, surge a primeira interpretação teórica do efeito fotoacústico em sólidos, proposta por Allan Rosencwaig e Allen Gersho. A teoria RG é baseada no efeito fotoacústico e em três parâmetros principais: espessura da amostra  $I$ , comprimento de absorção da luz  $I_\beta$  (onde  $I_\beta = I/\beta$ , com  $\beta$  sendo o coeficiente de absorção óptico do material), e o comprimento de difusão térmica  $\mu$  (onde  $\mu = I/a$ , sendo  $a$  o coeficiente de difusão térmica). A expressão completa para o sinal fotoacústico é extremamente complexa, o que torna a sua interpretação física difícil (ROSENCWAIG, 1977; SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE). Entretanto, ela se torna relativamente simples para alguns casos físicos especiais, como discutido nos parágrafos seguintes.

O parâmetro  $I_\beta$  (comprimento de absorção da luz) possibilita classificar a amostra em: opticamente transparente se ( $I_\beta \gg I$ ), caso em que a luz é absorvida em todo o comprimento da amostra; e em opaca, neste caso ( $I_\beta \ll I$ ) e a maior parte da luz está sendo absorvida dentro de uma distância pequena em comparação a  $I$ .

Após classificar a amostra em termos do parâmetro de comprimento de absorção da luz, é necessário identificar qual mecanismo contribuirá para a geração de pressão nas fronteiras da amostra. Existem três mecanismos principais: difusão térmica, efeito termoelástico, expansão térmica.

Difusão térmica: A incidência da luz modulada sobre a amostra produz um fluxo térmico do interior da mesma até o gás circundante, provocando neste uma variação de temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. Uma fina camada do gás, a que está próxima à interface amostra-gás, como mostra a fig.10, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Essa camada de gás, que está em contato com a amostra, se aquecerá e passará a expandir e contrair periodicamente funcionando como um pistão, gerando uma onda de pressão no interior da câmara fechada. O sinal fotoacústico resultará dessa variação de pressão que é detectada por um microfone acoplado à célula (LÜSCHER et al, 1984; ROSENCWAIG; GERSHO, 1978; ROSENCWAIG, 1977; SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE).

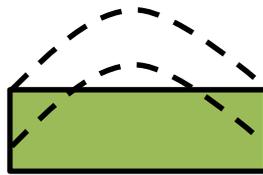
Figura 10: Esquema ilustrativo do processo de difusão térmica em uma amostra. Os pontos escuros representam as moléculas da camada de gás em torno da amostra durante o processo de expansão e contração.



Fonte: A autora, 2016.

Efeito termoelástico: Este processo acontece quando há formação de um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra. Este gradiente é gerado devido ao decréscimo da absorção à medida que a luz penetra no material. Isto faz com que a expansão térmica seja diferente para diferentes planos da amostra, fig.11.

Figura 11: Esquema ilustrativo do processo fotoacústico conhecido como efeito termoelástico. As linhas pontilhadas representam a dilatação térmica não-homogênea sofrida pela amostra.



Fonte: A autora, 2016.

Expansão térmica: A amostra se expande e contrai devido ao aquecimento periódico causado pela absorção da luz modulada, como mostra a fig.12. Desse modo, o movimento da superfície da amostra atua sobre a coluna de gás provocando uma onda acústica no gás (LÜSCHER et al, 1984; ROSENCWAIG; GERSHO, 1978; ROSENCWAIG, 1977; SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE).

Figura 12: Esquema ilustrativo do processo fotoacústico conhecido como expansão térmica. As linhas pontilhadas representam a expansão periódica da amostra.



Fonte: A autora, 2016.

Em relação ao parâmetro do comprimento de difusão térmica ( $\mu$ ) existem as seguintes classificações: termicamente grossa se ( $\mu < l$ ) ou termicamente fina se ( $\mu > l$ ). O parâmetro  $\mu$  é definido como:

$$\mu = \left(\frac{2\alpha}{\omega}\right)^{1/2} \quad (13)$$

Em que o comprimento de difusão térmico  $\mu$  da amostra é dado em (*cm*) a difusividade térmica  $\alpha$  em (*cm*<sup>2</sup>/*s*) e a frequência angular do chopper  $\omega = 2\pi f$  em (*Hz*), com *f* a frequência da luz modulada. Para uma dada frequência de modulação obtemos um determinado valor para o parâmetro  $\mu$ . Este parâmetro nos possibilita identificar qual a camada da amostra que contribui para a geração do sinal fotoacústico, quando esta absorve radiação e a converte em calor (LÜSCHER et al, 1984; ROSENCWAIG; GERSHO, 1978; ROSENCWAIG, 1977; SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE).

Para uma amostra opticamente transparente, o sinal fotoacústico reflete as propriedades ópticas da amostra, independentemente das propriedades térmicas da amostra. No entanto, apenas quando a amostra é opticamente opaca e termicamente grossa (espessa) ( $\mu < l_\beta$ ) o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção e ao comprimento de difusão térmica. Nesse caso, embora a amostra seja opticamente opaca, é dito para ser transparente fotoacusticamente. Uma vez que o comprimento de difusão térmica é uma função da frequência de modulação da luz incidente, pode-se efetuar uma análise do perfil de profundidade. Para isso, podem-se diminuir as dimensões da amostra ou aumentar a frequência de modulação, o que faz reduzir o valor de  $\mu$ , como é observado na eq. (13). Isto porque com o aumento da frequência o sinal é gerado com o calor das camadas cada vez mais superficiais. Assim, quanto menor a frequência de modulação da luz maior será a profundidade das camadas que contribuirão para a geração do sinal fotoacústico. Ou seja, é possível obter espectros de absorção óptica das diferentes camadas da amostra em estudo (ROSENCWAIG, 1977; SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE).

### 1.7 Estrutura SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A estrutura cristalina do galato de estrôncio (SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) tem sido intensamente investigada, (KAHLENBERG et al, 2000; SAINES et al, 2006; KADYROVA et al, 1982; MÜLLER; BUSCHBAUM, 2002), devido ao fato de sua estrutura apresentar duas

modificações em relação a orientação de alguns sítios. Essas modificações se apresentam por meio de duas fases, uma fase  $\beta$  que é estável a temperatura ambiente e uma fase  $\gamma$  que aparece em situações de alta pressão, tanto pressão física correspondendo a aproximadamente 2,5GPa, como também devido a pressões internas relacionada à orientação e disposição espacial das moléculas. Tanto a fase  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quanto a fase  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são monoclinicas. Na tab.7 são apresentados alguns parâmetros referente as duas fases do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KAHLENBERG et al, 2000).

Tabela 7: Parâmetros cristalográficos das fases  $\beta$  e  $\gamma$ - SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

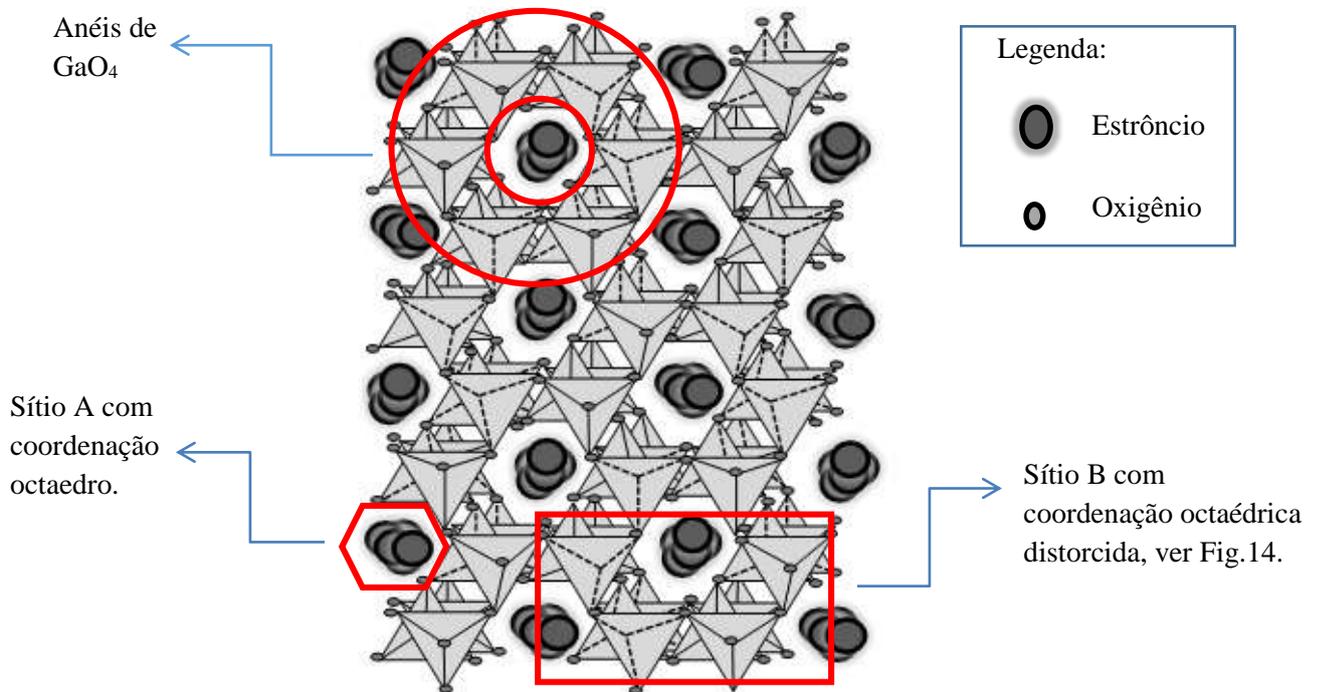
		$\beta$ -SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\gamma$ -SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Grupo espacial		P12 <sub>1</sub> /c1	P12 <sub>1</sub> /n1
Parâmetros da Célula cristalina	a (Å)	8,3770 (3)	8,1100 (2)
	b (Å)	8,9940 (2)	10, 7610 (3)
	c (Å)	10,6800 (4)	9,0570 (2)
Ângulos da célula cristalina	$\alpha$ (°)	90	90
	$\beta$ (°)	93,932 (2)	91,569 (1)
	$\gamma$ (°)	90	90
Volume	(Å <sup>3</sup> )	802,8 (5)	790,1 (3)

Fonte: KAHLENBERG et al, 2000, p. 295. Adaptada pela autora.

As duas modificações diferem em relação a orientação relativa dos vértices dos tetraedros adjacentes dentro de um único anel que apontam na direção up (U) e down (D). A sequência de direcionamento é UUUDDD para  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e UUDUDD para  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ambas as fases  $\beta$ - e  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pertencem ao grupo de estruturas tridimita estufada consistindo de sequências de camadas tetraédricas. Além disso, todos os vizinhos tetraedros pertencem a diferentes camadas adjacentes próxima a energeticamente favorável (KAHLENBERG et al, 2000).

A estrutura de ambas as fases são caracterizadas por seis camadas de anéis tetraédricos de GaO<sub>4</sub>. O empilhamento das camadas resultam em uma estrutura tridimensional contendo camadas que são ocupados por cátions de Sr para compensação de carga. Estes compostos adotam uma estrutura tridimita estufada com sequências de camadas tetraédricas, como mostra a fig.13. A tridimita estufada possui largos cátions divalentes de Sr ocupando o centro dos anéis de GaO<sub>4</sub> tetraedros (SAINES et al, 2006).

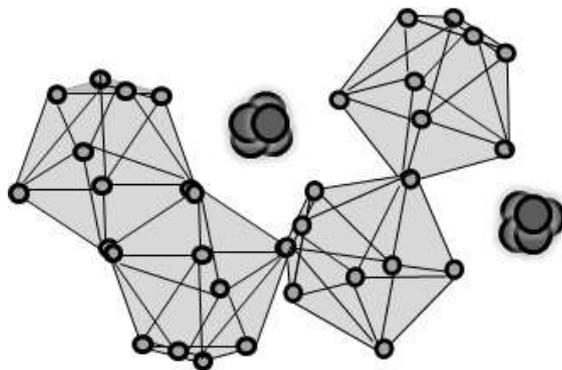
Figura 13: Estrutura da amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



Fonte: KAHLENBERG et al, 2000, p. 299. Adaptada pela autora.

Os galatos têm a fórmula empírica AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> onde A<sup>2+</sup> é o cátion divalente e o B<sup>3+</sup> é o cátion trivalente, onde o sítio A tem coordenação octaédrica, enquanto o sítio B tem coordenação tetraédrica distorcida. A distorção do sítio B pode ser visualizada na fig.14 onde supomos que a rede que apresenta a configuração que está ligada através dos vértices apresenta um campo cristalino mais intenso e a rede que está ligada pelas arestas possui um campo cristalino fraco em relação ao primeiro.

Figura 14: Estrutura do GaO<sub>4</sub>, mostrando os dois sítios.



Fonte: MÜLLER; BUSCHBAUM, 2002, p. 71. Adaptada pela autora.

Percebemos através das fig. 13 e 14 que os anéis de gálios possuem uma estrutura aberta com cavidades túneis que são formadas ao longo da rede cristalina, onde os íons  $\text{Sr}^{2+}$  estão localizados nesses túneis. Esse fato possibilita uma irregularidade de nove vezes com relação a coordenação dos átomos de oxigênio, o que possibilita formar ao longo desses túneis duas diferentes camadas alternadas de poliedros  $\text{SrO}_9$ . Portanto, um número significativo de elétrons podem ser transportados no galato de estrôncio, devido a essa estrutura túnel MÜLLER; BUSCHBAUM, 2002).

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Atualmente existe uma incessante busca por novos materiais que apresentem propriedades físicas interessantes do ponto de vista tecnológico ou acadêmico (PEDRO et al, 2015; COSTA et al, 2014; WANG et al, 2016). Deste modo, para a preparação de um determinado tipo de material, como por exemplo, materiais cerâmicos, vários procedimentos experimentais são utilizados, tanto envolvendo a análise estrutural, como a análise espectroscópica.

A investigação das características de um material requer, imprescindivelmente, o conhecimento da estrutura cristalina. Para isso, existem diversas técnicas que permitem realizar a caracterização estrutural do material e, dentre elas, podemos destacar, principalmente, as seguintes: difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através destas técnicas podemos verificar, por exemplo, se o material foi formado, distinguir as diversas fases do material caso surjam, e também a composição morfológica da superfície.

Nessa perspectiva, após a inserção de um íon em uma rede cristalina, o íon reorganiza seus níveis de energia de modo a se adequar a estrutura da rede cristalina. Por sua vez, os elétrons desses níveis de energia podem ser excitados por uma fonte de luz. Deste modo, utilizando técnicas de espectroscopia óptica e espectroscopia fotoacústica pode-se identificar as transições nos níveis de energia quando a amostra é excitada.

### 2.1 Preparação de materiais cerâmicos

Para uma amostra ser formada é necessário saber o tipo de reação que será utilizado para a elaboração do material, a dimensão do material resultante, a força impulsora da reação e os mecanismos de cristalização e difusão. O método empregado irá depender, em grande medida, da forma em que desejamos o produto, como monocristal, pó (partículas), parte densificada, película, etc. (JENKINS; SNYDER, 1996).

No caso específico do composto policristalino, galato de estrôncio ( $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ ) dopado e codopado, objeto desse trabalho, utilizou-se o método de difusão de estado sólido. O método de difusão de estado sólido é a técnica mais importante na preparação de sólidos policristalinos (cerâmicas, por exemplo), tanto em forma de pó como em sólidos densos (COSTA et al, 2014; JENKINS; SNYDER, 1996; PEDRO, 2007; LÓPEZ et al, 2007; COSTA et al, 2014).

Assim, para utilizar o método de reação de estado sólido na preparação de compostos cerâmicos, devem ser realizados alguns procedimentos, como por exemplo: caso os reagentes sejam higroscópicos, os mesmos devem passar por um tratamento prévio; deve-se utilizar cálculos estequiométricos para o conhecimento quantitativo dos reagentes; já em relação ao processo de elaboração, a mistura dos reagentes pode ser feita com a utilização de almofariz e pilão para misturas pequenas ( $<20\mu\text{m}$ ). No caso de quantidades grandes de amostras, dispositivos mecânicos tais como moinhos de bola, misturadores (grau de ágata) etc. podem ser utilizados. Outra questão está relacionada ao tratamento térmico, que deve levar em consideração o aumento da velocidade da reação mediante aumento da temperatura. Deste modo, a dependência do binômio temperatura e tempo deve ser verificada.

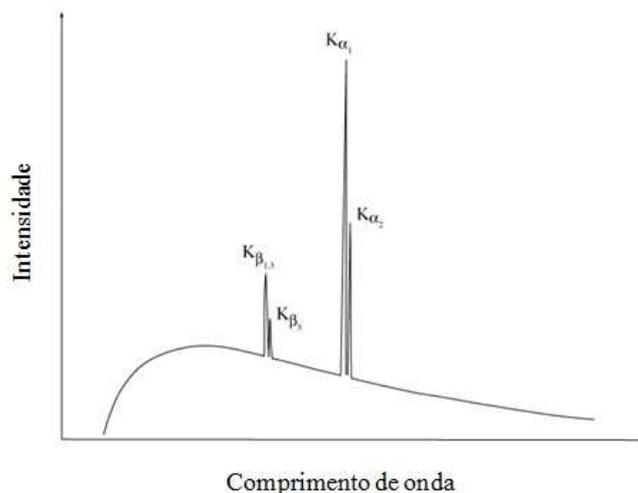
As amostras, uma vez compactadas, passam por um processo de sinterização, no qual a temperatura utilizada é ligeiramente menor que a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. Durante o processo ocorrem várias reações no estado sólido do elemento que são ativadas termicamente. Algumas reações podem ocorrer espontaneamente quando o elemento base atinge uma temperatura determinada. A sinterização é o estágio final do processamento cerâmico, definida como um processo de redistribuição de matéria à alta temperatura. As partículas se atraem e se comprimem a fim de eliminar os poros, ou seja, a sinterização é acompanhada pela densificação do material (JENKINS; SNYDER, 1996). Para ocorrer a sinterização é necessário que a energia do sistema seja reduzida. Essa situação pode ocorrer de duas formas: pela redução da área superficial e das interfaces do compacto (crescimento de grãos) ou pela substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menos energéticas. Podem ocorrer também reações cujo gradiente térmico/temporal é bastante lento e influencia as partículas que estão em íntimo contato físico. Neste caso, não apenas a temperatura, mas as dimensões das partículas e suas áreas de contato determinam a natureza das reações ou a formação dos elementos.

As reações em estados sólidos envolvem: transporte das substâncias que são potencialmente reativas ou de íons em direção às superfícies onde ocorrerão os contatos dos componentes em reação; a reação, propriamente dita, entre os elementos que estão em contato e o transporte dos elementos resultantes das reações para fora dos locais onde estas reações ocorrem (ALARCÓN, 2014).

## 2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo Físico Wilhelm Conhad Röntger. Esse tipo de onda eletromagnética é produzida pelo bombardeamento de um alvo de metal, por exemplo, cobre-Cu ou molibidênio-Mo, com um feixe de elétrons emitidos a partir de um filamento (frequentemente tungstênio). O feixe incidente irá arrancar elétrons da camada K (1s) do alvo, e os raios-X são emitidos quando os elétrons do camada L (2p) ou M (3p) preenchem a vacância deixada na camada K, dando origem às linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ , respectivamente, como mostra a fig. 15. A fig. 15 ilustra as principais características do espectro que seria obtido a partir de um ânodo de cobre (alvo) do tubo de raios-x (JENKINS; SNYDER, 1996; LOYE, 2001).

Figura 15: Espectro de raios-X.



Fonte: LOYE, 2001, p. 105.

Na prática, espectros de raios-X produzidos desta forma não apresentam utilidade para identificação de materiais, pois, existem diferentes comprimentos de ondas com intensidades relativas consideráveis que, ao atingir um material cristalino qualquer, poderiam ser responsáveis pelo fenômeno da difração. Desta forma é preciso selecionar um único comprimento de onda dentre os vários gerados pelo difratômetro (normalmente seleciona-se o comprimento de onda mais intenso que é o  $K_{\alpha}$ ) tornando o feixe monocromático. Quando um feixe de raios-X monocromático incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, material em que os átomos estão

regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Netas condições, poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas, se estas estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente (LOYE, 2001).

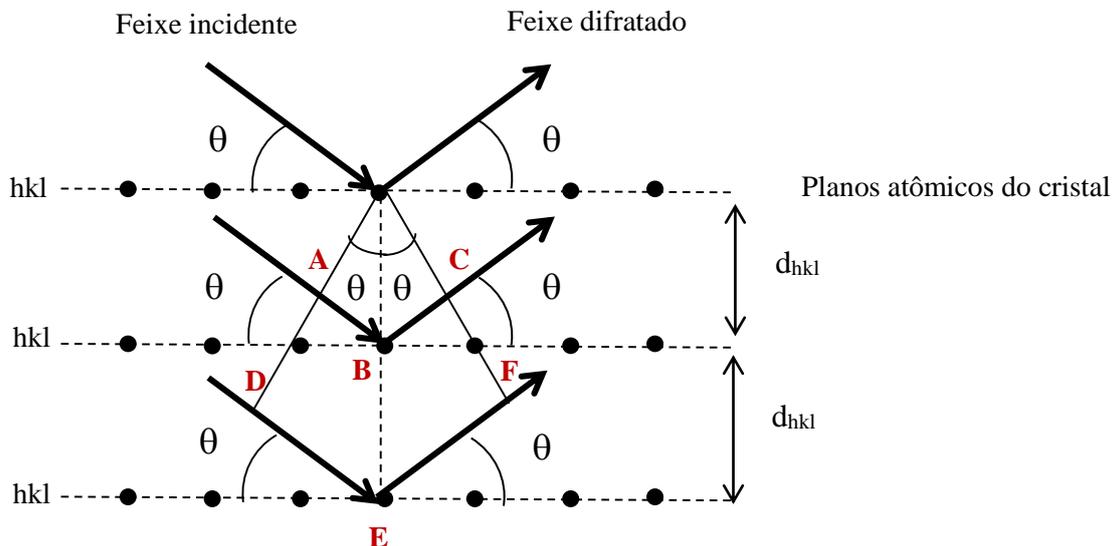
### 2.2.1 Lei de Bragg

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam, de modo que a seguinte expressão seja satisfeita:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad , \quad n = 1,2,3,\dots \quad (14)$$

onde  $\lambda$  é comprimento de onda do raio-X, em Angstrom ( $\text{\AA}$ ),  $d$  é distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente. A fig.16 mostra três planos cristalinos formados por átomos ordenados, esses planos estão sendo descritos pelos índices de Miller (hkl).

Figura 16: Planos atômicos de um cristal.



Fonte: A autora, 2016.

Na fig.16 é observado que a onda refletida no segundo plano deve viajar uma distância ABC mais longa do que a onda refletida a partir do topo do plano superior. Similarmente, a onda refletida no terceiro plano deve viajar a distância DEF mais longa. Assim, todas as ondas

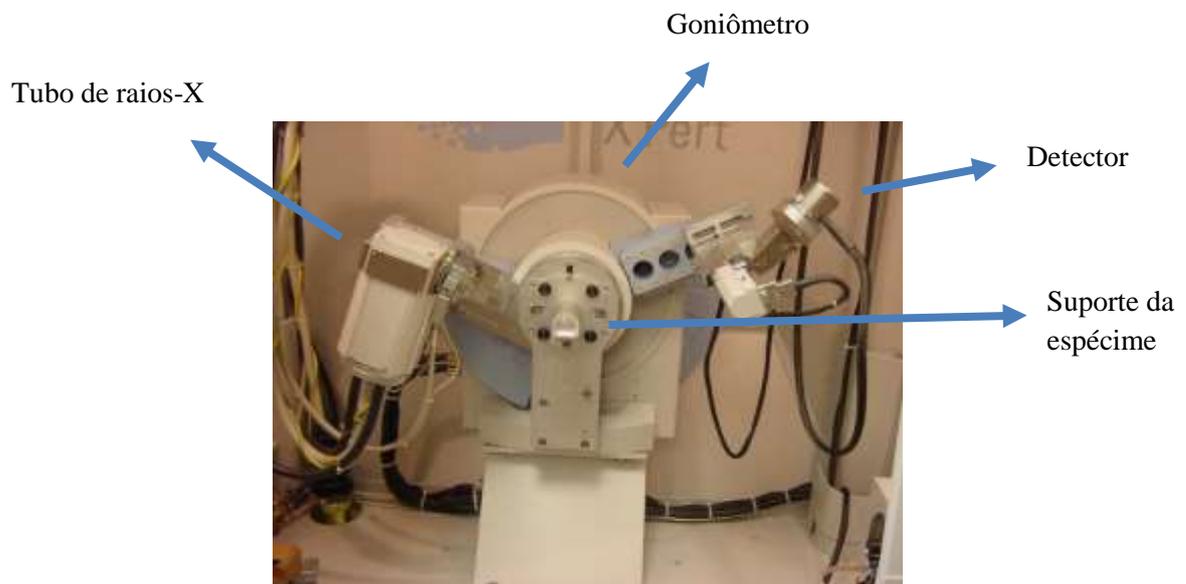
refletidas em planos abaixo da superfície terão suas fases atrasadas em relação à primeira onda, causando interferência. A geometria plana mostra que, quando a distância ABC é exatamente igual a um comprimento de onda ( $\lambda$ ), a distância DEF será igual a  $2\lambda$  e a reflexão de todos os planos em qualquer profundidade no cristal estará em fase, produzindo a interferência construtiva conhecida como difração.

### 2.2.2 Difratômetro de raios-X

O difratômetro é um instrumento utilizado para a análise da estrutura de um material a partir do espalhamento produzido quando os feixes de raios-X incide em uma amostra. Um típico difratômetro é constituído de uma fonte de radiação fechada a vácuo, um monocromador, para a escolha do comprimento de onda, fendas, para ajustar a forma do feixe, um porta-amostra, um detector de raios-X, capaz de medir os fótons de raios-X espalhados pela amostra e um goniômetro, para fazer as medidas dos ângulos.

Na fig.17, visualizamos o difratômetro de raios-X da marca X'PertPro da PANalytical, do laboratório de Cristalografia e Difração de raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF.

Figura 17: Difratômetro de raios-x do CBPF.

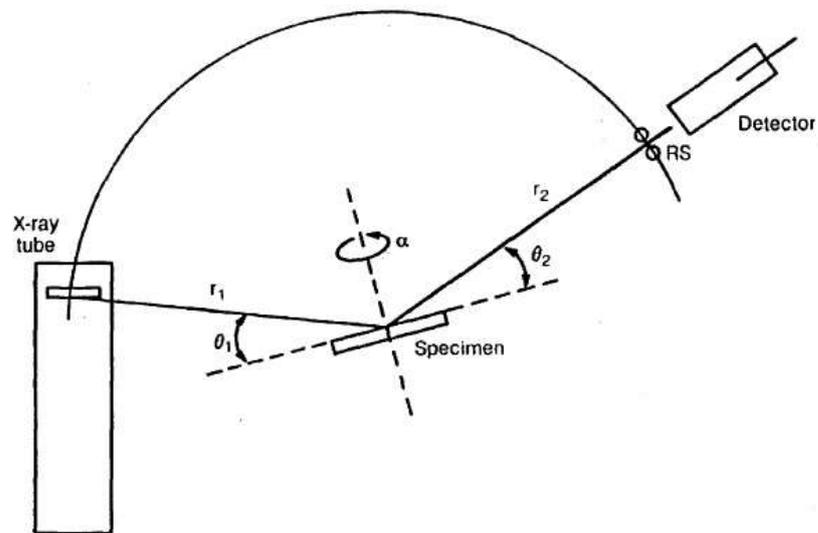


Fonte: A autora, 2016.

Os difratômetros de raios-X são dominados pela geometria parafocal Bragg-Brentano. No arranjo Bragg-Brentano, podemos ter duas configurações ( $\theta: 2\theta$ ) ou ( $\theta: \theta$ ). Para a situação

( $\theta: 2\theta$ ), temos o tubo fixado, a espécime e a fenda receptora variando na razão de  $\theta_1$  para  $2\theta_2$ . Já para a configuração ( $\theta: \theta$ ) a espécime é fixada e o tubo e a fenda receptora variam com  $\theta$  ( $\theta: \theta$ ). Em cada caso, a distância tubo-espécime ( $r_1$ ) e a distância espécime-fenda receptora ( $r_2$ ) são fixadas e iguais uma a outra (LOYE, 2001). A fig.18 mostra o movimento básico de um goniômetro para formar os comuns arranjos da configuração Bragg-Brentano.

Figura 18: Comum mecanismo de movimento em um difratômetro.



Fonte: LOYE, 2001, p.153.

A configuração  $\theta:2\theta$  para os difratogramas com geometria Bragg- Brentano é a mais comumente utilizada, principalmente devido a simplicidade mecânica, já o sistema  $\theta:\theta$  é utilizado principalmente nos casos em que existe a vantagem em se manter a posição da espécime fixa, por exemplo, nos casos em que os acessórios são usados para variar a temperatura da espécime, etc. (LOYE, 2001).

O espalhamento de raios-X a partir de átomos produz o padrão de difração, que contém informações sobre o arranjo atômico dentro do cristal. As medidas obtidas no difratômetro nos fornece um espectro chamado de padrão de difração de raios-X (XRPD). A análise de um padrão de difração de raios-X em pó é normalmente feita com a ajuda de um software analítico

Uma importante propriedade do padrão de difração de raios-X é o conjunto de picos atuando como uma impressão digital da unidade cristalográfica da célula dentro de uma substância cristalina. A unidade cristalográfica de uma célula é o menor fragmento 3D na escala-atômica que é repetido periodicamente em três dimensões por todo cristal. Toda substância cristalina é distinguível pela sua unidade cristalográfica da célula (e portanto pela

posição dos picos). Pela comparação da posição do pico medido, com aqueles encontrados em um banco de dados, a substância cristalina pode ser identificada (LOYE, 2001; WILL, 2006). O padrão de XRPD é obtido pelo registro da intensidade dos raios-X espalhados pela amostra (espalhamento que ocorre por um arranjo periódico com ordenamento atômico de longo alcance, produzindo interferência construtiva para ângulos específicos) para diferentes ângulos entre o feixe incidente na amostra e o feixe espalhado pela amostra.

### 2.2.3 Refinamento do padrão de difração de raios -X (XRPD) – Método de Rietveld

Entre 1964 e 1966 o Dr. Hugo M. Rietveld desenvolveu um método efetivo para conseguir extrair toda a informação sobreposta nos espectros de difração em pó, conhecido como Método de Rietveld (JENKINS; SNYDER, 1996; YOUNG; 1993). Esse método permite uma determinação estrutural precisa de qualquer material em pó. O método é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural ICSD (Inorganic Crystal Structure Database - Base de dados de estruturas cristalinas), pela introdução direta dos dados cristalográficos, e é ajustado ao padrão observado experimentalmente. Ajustando os parâmetros, minimiza-se a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados pelo método dos mínimos quadrados.

A avaliação do progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado são feitas pela estimativa dos resíduos e dos indicadores de qualidade do ajuste. O valor do índice de qualidade de refinamento S, denominado “goodness of fit” (GOF), é calculado pelo quociente dos resíduos como:

$$S = (R_{wp}/R_e) \quad (15)$$

sendo seu valor ideal igual a 1 (um), embora valores até 3 (três) sejam aceitáveis. Na eq. (15), o resíduo  $R_{wp}$  (padrão ponderado) considera o erro associado a cada valor da intensidade, uma função do número de contagens, enquanto  $R_e$  (esperado) é o erro esperado derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas (YOUNG, 1993). Consequentemente, estes resíduos são obtidos a partir das diferenças das intensidades calculadas e observadas, como pode ser verificado através das expressões:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i (Y_{oi})^2} \right\}^{1/2} \quad (16)$$

onde,  $w_i$  é o peso,  $Y_{oi}$  a intensidade observada do i-esimo passo, e  $Y_{ci}$  a intensidade calculada do i-esimo passo,

$$R_e = \left\{ \frac{N-P}{\sum_i w_i Y_{oi}} \right\}^{1/2} \quad (17)$$

sendo N é o número total de pontos difratados que foram observados e P é o número de parâmetros ajustados.  $R_{wp}$  é o fator que tem mais significado de todos R's porque no numerador encontra-se o resíduo  $S_y$  que apresenta a minimização no método dos mínimos quadrados e consequentemente está associado à qualidade do refinamento. Este valor de  $S_y$  é dado por:

$$S_y = \sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (18)$$

### 2.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que utiliza como fonte de energia um feixe de elétrons no lugar de fótons, sendo este último comumente utilizado em microscópio óptico (MO). A utilização do feixe de elétrons permite solucionar o problema de resolução. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (DEDAVID et al, 2007). É um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1nm (DEDAVID et al, 2007). A tab.8 mostra as principais características de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico convencional, com a finalidade de comparação.

Tabela 8: Características do microscópio óptico (MO) e do Microscópio eletrônico de varredura (MEV):

<b>Técnica</b>	<b>MO</b>	<b>MEV</b>
Resolução	200 nm	10 nm
Ampliação	2-2.000	20-100.000
Observação	Interior ou superfície	Superfície
Meio	Ambiente	Alto vácuo ou baixo vácuo
Preparação	Fácil	Fácil
Análise Química	IV*/ Raman	Raios-X

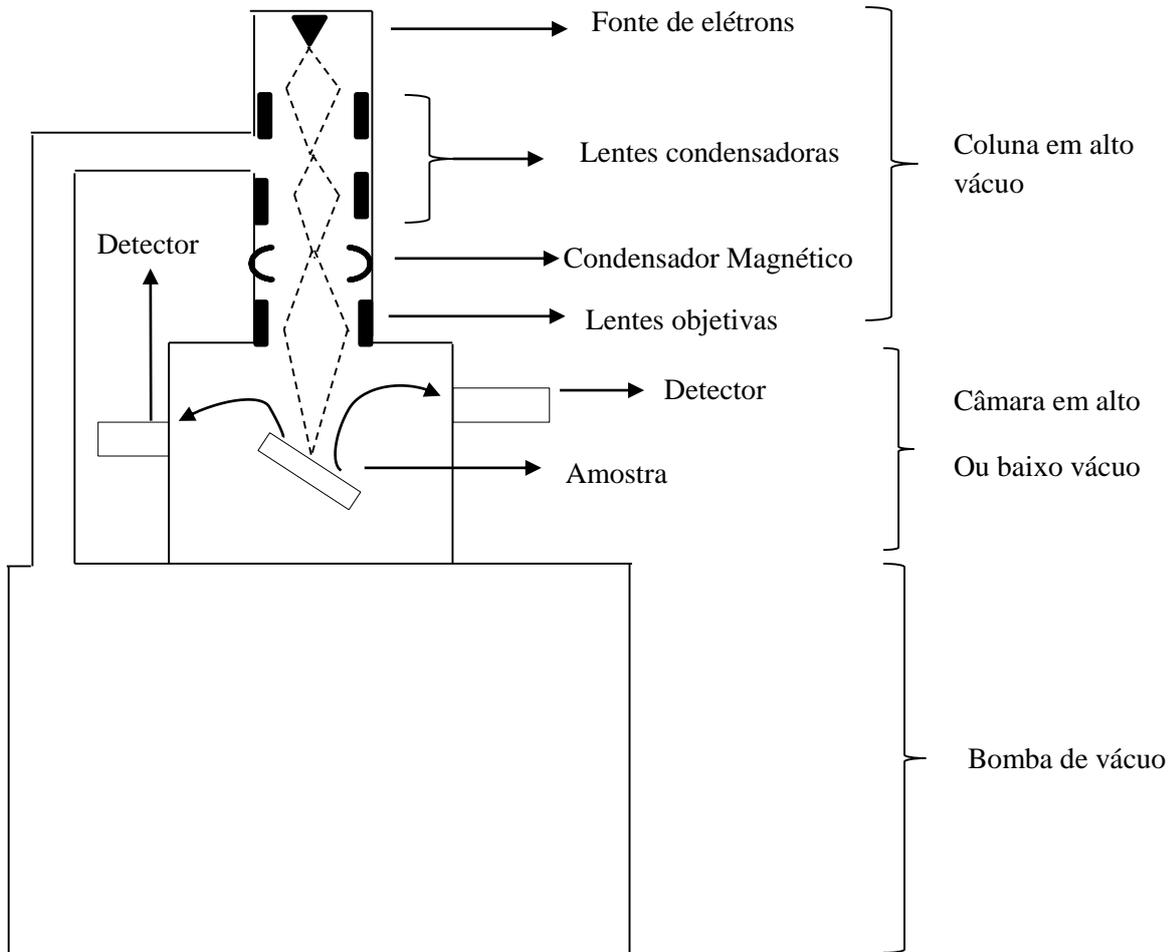
\*IV – Espectroscopia na região do infravermelho

Fonte: DEDAVID et al, 2007, p. 85.

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID et al, 2007).

A varredura em um microscópio eletrônico, como mostra a fig.19, é feita por dois pares de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva; um par deflete o feixe na direção x sobre a amostra e o outro par deflete na direção y (SKOOG et al, 2002).

Figura 19: Esquema de funcionamento de um Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: A autora, 2016.

O sistema de lentes condensadoras, que pode consistir de uma ou mais lentes, é responsável pela intensidade do feixe de elétrons que chega à lente objetiva; O sistema de condensador magnético e lente objetiva servem para reduzir a imagem a um ponto final na amostra de 5 a 200 nm. A lente objetiva é responsável pelo tamanho do feixe de elétrons que incide na superfície da amostra (DEDAVID, 2007).

A maioria dos instrumentos usam como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido (geralmente a 2500 °C), operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Na fig.20 é mostrado o microscópio de varredura do laboratório de análises de resíduos do Instituto de Física da UERJ.

Figura 20: Microscópio eletrônico de Varredura.



Fonte: A autora, 2016.

### 2.3.1 Preparação da amostra

Existem três requisitos para a preparação de amostras em um Microscópio Eletrônico de Varredura:

**Amostra a seco:** Remover toda a água, solventes ou outros materiais que possam vaporizar enquanto estiver no vácuo. A secagem é feita muitas vezes utilizando a câmara de ponto crítico Dryer, que é um método estabelecido de desidratação antes do exame no MEV (ECHLIN, 2009).

**Revestimento da amostra:** as amostras não metálicas, incluindo todas as amostras biológicas, devem ser revestidas de modo que elas fiquem eletricamente condutoras.

Amostras metálicas podem ser colocadas diretamente no MEV. Na fig.21, vemos um metalizador do laboratório de análises de resíduos do Instituto de Física da UERJ.

Figura 21: Metalizador de amostras para medidas no MEV.



Fonte: A autora, 2016.

Montagem da amostra: Devem-se montar firmemente todas as amostras sobre um suporte metálico para que possa ser depositado o ouro em pó nas amostras não-metálicas. As amostras são normalmente ligadas ao suporte com uma fita de carbono dupla face (ECHLIN, 2016).

A fig.22 nos apresenta as amostras coladas com fita de carbono no suporte do metalizador para serem cobertas com ouro (fig.22-a) e após o recobrimento (fig.22-b), de modo que, após esse processo, sejam colocadas no MEV.

Figura 22: (a) Metalizador contendo amostras.

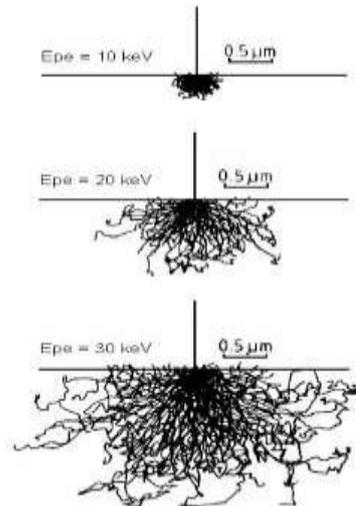


Legenda: (a) antes de serem metalizadas com ouro e (b) após serem metalizadas com ouro.  
Fonte: A autora, 2016.

### 2.3.2 Formação da imagem

Quando o feixe de elétrons (feixe primário) incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme fig.23.

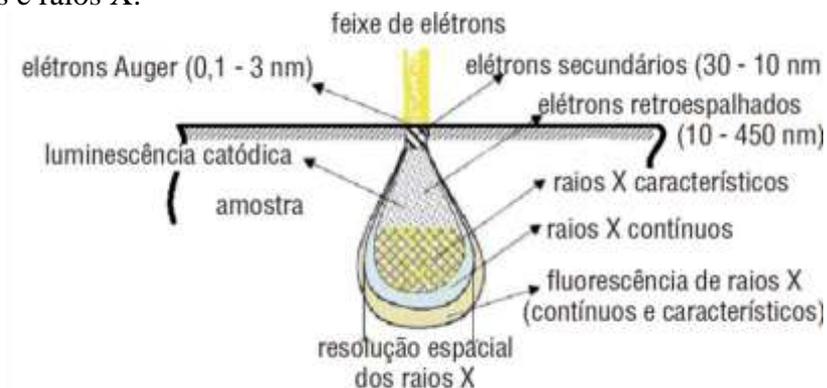
Figura 23: Simulação de Monte Carlo do espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário.



Fonte: ECHLIN, 2009, p. 203.

Na fig.24, vemos o volume de interação e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios-X. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas são utilizadas para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector.

Figura 24: Volume de interação e regiões onde são detectados elétrons secundários, retroespalhados e raios X.



Fonte: ECHLIN, 2009, p. 215.

A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários. Assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características. Uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra, diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

### 2.3.3 Elétrons Secundários (“secondary electron” – SE)

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ( $< 50\text{eV}$ ), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados.

### 2.3.4 Elétrons Retroespalhados (“backscattering electron”- BSE)

Os elétrons retroespalhados (ERE), por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. Este sinal é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação que abrange um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (ECHLIN, 2009). Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra, como segue:

Elétrons transmitidos: sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão).

Elétrons absorvidos: perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta-amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma.

Elétrons Auger: estes são os elétrons cuja energia está em torno de 1500 eV sendo característico do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS).

### 2.3.5 Detectores

Os detectores coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, etc), ficando ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, que acelera os elétrons sobre uma área reativa e a partir desta transmite um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador, que em seguida é amplificado e finalmente, enviado para o tubo de raios catódicos. Os elementos ópticos: diafragma e lentes eletrostáticas ou magnéticas são responsáveis pela correção das aberrações das aberturas ou cromáticas (redução do diâmetro do feixe e focalização sobre o objeto); e o sistema de varredura: bobinas defletoras comandam o ponto de impacto dos elétrons sobre a amostra.

Detector de elétrons secundários:

Os elétrons são atraídos para o interior do detector devido à voltagem positiva (200V) da grade localizada na frente do detector. Dentro do detector, os elétrons são acelerados até 10kV para um guia de luz de quartzo coberto com material cintilador. Essa aceleração resulta na emissão de fótons que percorrem o guia de luz até o fotomultiplicador que produzirá uma corrente de elétrons. O pulso amplificado gera um ponto na tela de tubos de raios catódicos (TRC).

Detector de elétrons retroespalhados:

O detector de elétrons retroespalhados pode separar as informações de composição e topografia. Existem dois tipos comerciais sendo utilizados no MEV, o de estado sólido (semicondutor) e o Robson que usa um cintilador para detecção de elétrons retroespalhados. O detector de estado sólido é o mais moderno, é composto por um par de semicondutores dispostos simetricamente com o eixo óptico, cuja simetria e disposição dependem do fabricante.

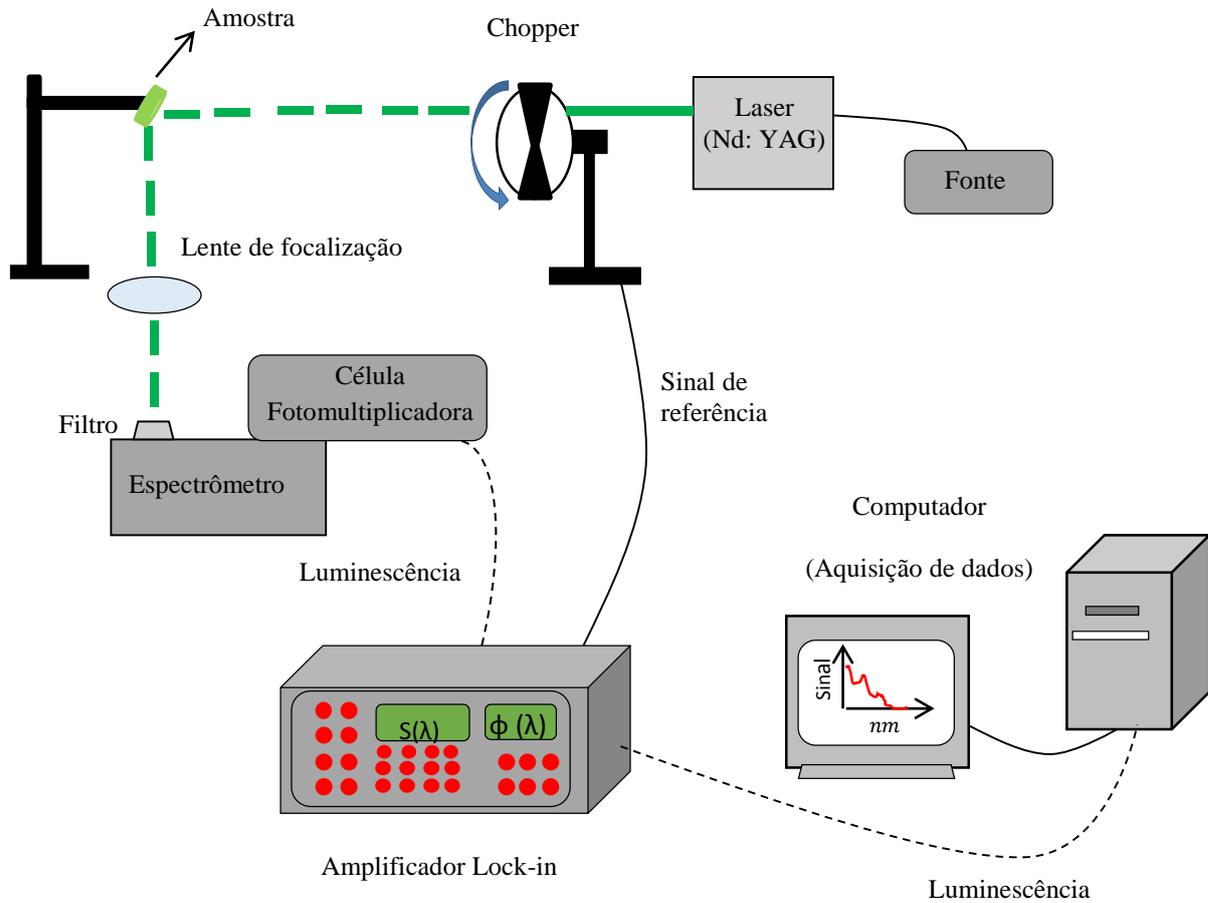
A amplificação é independente do foco da lente e pode se variar rapidamente centralizando-se num ponto fixo da superfície. Embora usando duas dimensões, as imagens produzidas são caracterizadas por seu aspecto tridimensional e por níveis de cinza relacionados a composição da superfície da amostra. O registro da imagem usa um segundo tubo de raios catódicos de alta resolução e um sistema de câmera convencional acoplada ou registro digitalizado. As imagens produzidas pelo detector de BSE (elétrons retroespalhados) são imagens de relativa facilidade de interpretação por equipe não especializada (ECHLIN, 2009; DENTRÖDER, 2008).

## **2.4 Espectroscopia Óptica**

A espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/VIS/IV) utiliza-se de luz na faixa do visível, do ultravioleta próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia os átomos sofrem transições eletrônicas.

O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrômetro, como é mostrado no esquema da fig.25. Para se obter informação sobre a emissão de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é incidida sobre a amostra.

Figura 25: Esquema ilustrativo do espectrômetro.



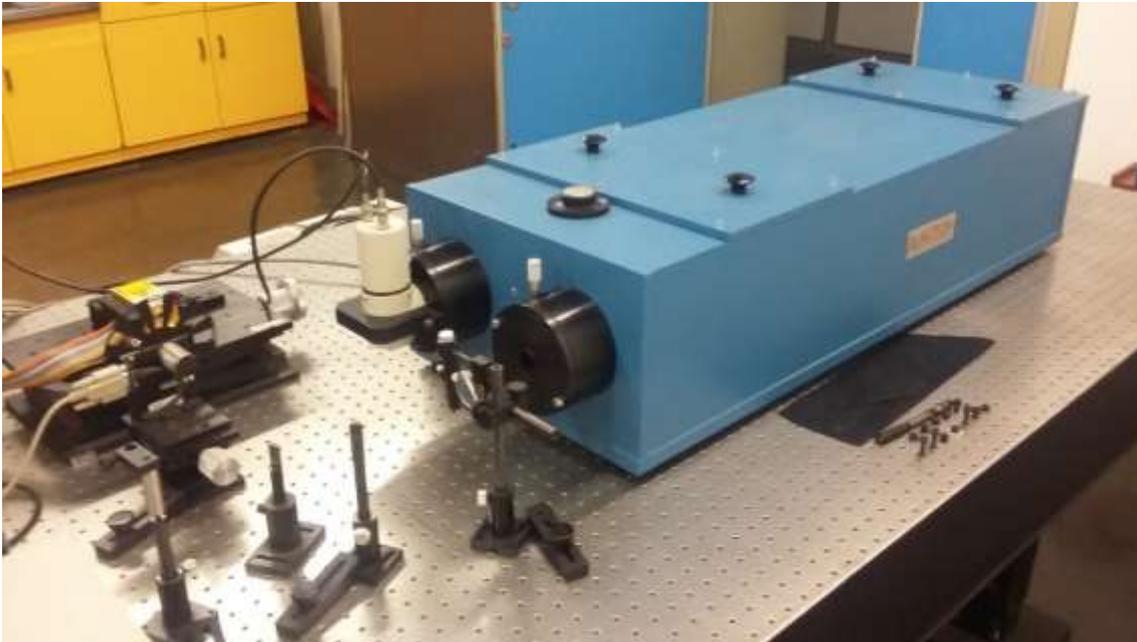
Fonte: A autora, 2016.

Na fig.25 é mostrado um esquema de um sistema óptico. Nessa figura uma fonte de energia alimenta um laser (Nd: YAG) com potência de 50 mW, que é utilizado para excitar a amostra. O feixe luminoso é modulado em amplitude por um modulador eletromecânico “chopper”, da marca Newport, modelo 75160. A frequência de modulação deste mecanismo é transmitida como sinal de referência para o amplificador síncrono “lock-in”, da marca Princeton Applied Research, modelo 5209. Após o feixe ser modulado pelo chopper, este é incidido sobre a amostra. A luz espalhada que é emitida pela amostra é então focalizada por meio de uma lente na fenda de entrada do monocromador ou também chamado de espectrômetro. Na entrada é colocado um filtro o qual serve para selecionar o comprimento de onda da radiação de excitação na amostra. Este monocromador possui uma configuração óptica do tipo Czerny-Turner onde é composto essencialmente de dois espelhos planos, uma rede de difração e as fendas de entrada e saída do sistema. A luz emitida pela amostra é detectada por uma fotomultiplicadora, modelo 70680, marca Newport que está acoplada na fenda de saída do monocromador e é enviada para o amplificador 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 enviado para um computador onde é processado. Em medidas no infravermelho foi utilizado ao invés da fotomultiplicadora o detector de germânio da marca Newport modelo 71628 que foi resfriado a  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Os espectros de emissão da fotoluminescência, apresentados neste trabalho, foram obtidos em temperatura e pressão atmosférica ambiente. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Luminescência da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) e o equipamento empregado é mostrado na fig.26.

Figura 26: Conjunto experimental de um equipamento para medida da luminescência.



Fonte: A autora, 2016.

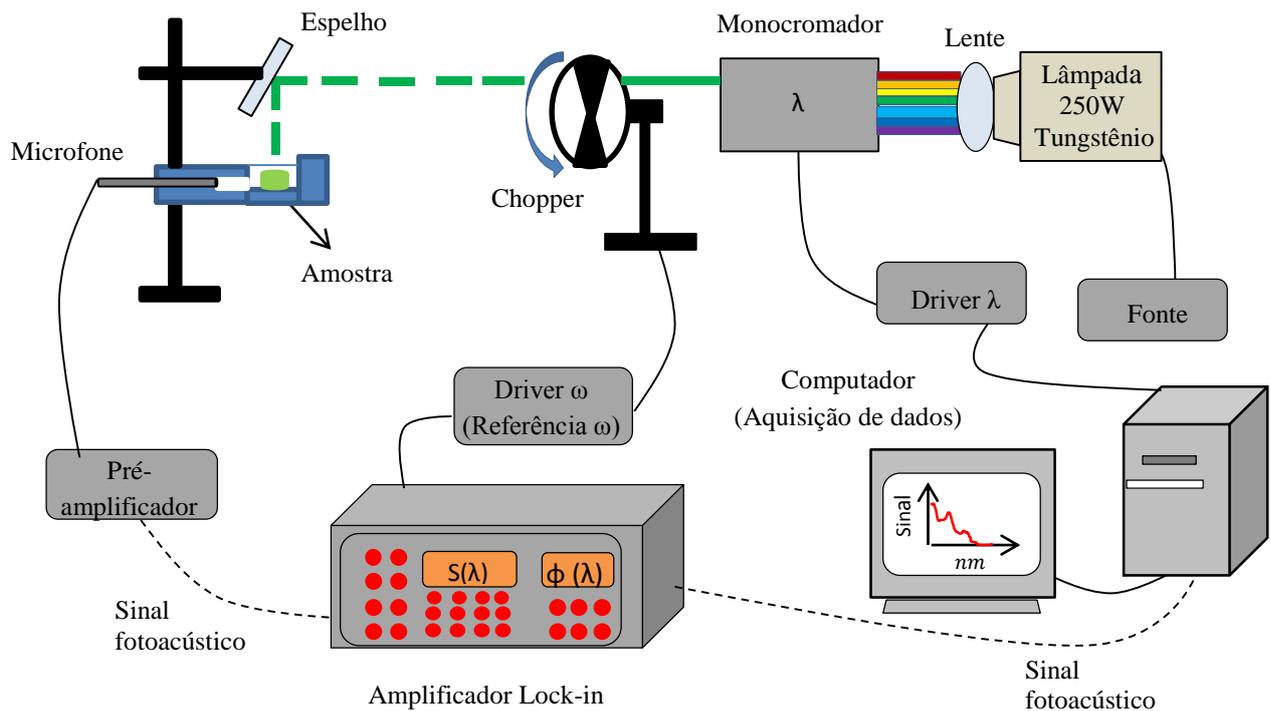
O espectrômetro mede o quanto de luz foi transmitido pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por  $I_0$  e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por  $I$ .

## 2.5 Espectroscopia Fotoacústica

O sinal fotoacústico obtido na espectroscopia fotoacústica é o resultado da conversão da energia eletromagnética de amplitude modulada em energia térmica modulada, através do decaimento não-radiativo no material absorvedor. No processo de decaimento não-radiativo ocorre a liberação de calor que parte dos pontos dentro do material em que a luz foi absorvida.

A propagação de calor faz surgir uma flutuação térmica superficial no material, essa flutuação é monitorada por um detector. Esse processo constitui o principal recurso para a espectroscopia fotoacústica. Um típico sistema experimental de espectroscopia fotoacústica é mostrado na fig.27. Nesse esquema podemos ter um laser ou uma lâmpada monocromática de alta intensidade para ser usada para a excitação da amostra.

Figura 27: Esquema de um sistema experimental de fotoacústica.



Fonte: A autora, 2016.

As medidas de absorção fotoacústica nas amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopadas e co-dopadas foram realizadas no laboratório de Caracterização Óptica e Térmica do Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ) da UERJ de Nova Friburgo e possui o mesmo esquema experimental mostrado na fig.27. Nesta figura, temos uma fonte de tensão estabilizada, que alimenta uma

lâmpada de Tungstênio de 250W, marca Newport, modelo 6334NS, de emissão contínua do ultravioleta ao infravermelho próximo. A luz emitida pela lâmpada é focalizada pela lente na fenda de entrada do monocromador (Oriel Newport, modelo 77200) que seleciona o comprimento de onda desejado. Foram utilizadas duas redes de difração uma de 1200 linhas por milímetro (para o visível), Oriel modelo 77233, e outra de 600 linhas por milímetro (para o infravermelho), Oriel modelo 77234, o que permitiu fazer uma varredura de 350 nm a 1200 nm. A luz emitida passa por um modulador eletromecânico (“Chopper”, Oriel Corporation, modelo 75095) que possui uma pá giratória cuja velocidade é selecionada por um controlador de velocidade, sendo sua frequência fixada em 10 Hz. Este possui uma célula fotoelétrica que fornece ao amplificador lock-in, o sinal de referência da modulação, em relação ao qual é estabelecida a fase do sinal fotoacústico.

Em seguida, a luz modulada incide em um espelho plano que colima o feixe até a célula fotoacústica onde se encontra a amostra. Esta célula é lacrada com uma janela de quartzo, transparente a radiação incidente, contendo, além da amostra, ar atmosférico. Deste modo, o sinal fotoacústico é gerado no interior da célula e é detectado por um microfone caso a frequência de modulação esteja no intervalo de frequência acústica. Esses pulsos de pressão são enviados para o detector síncrono “lock-in”, que compara a frequência do sinal do microfone com a frequência de modulação do sinal de referência fornecido pelo “chopper”. Se ambos os sinais possuírem a mesma frequência, o sinal fotoacústico é amplificado e retificado, sendo enviado para um computador onde é analisado e processado. O espectro obtido necessita ser normalizado em relação ao espectro de emissão da lâmpada, devido às variações espectrais de sua intensidade luminosa. Para isso, usamos como amostra de referência pó de carvão mineral (*carbon black*), que é um excelente absorvedor de luz e permite reproduzir o espectro de emissão da lâmpada. Na fig.28, mostramos uma célula fotoacústica.

Figura 28: Célula fotoacústica com microfone acoplado e porta amostra. Presente no Laboratório de Caracterização Óptica e Térmica do Departamento de Materiais do Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – IPRJ/UERJ – Nova Friburgo.



Fonte: A autora, 2016.

O microfone acoplado à célula (marca Brüel & Kjaer, modelo 4166) tem uma resposta constante com a frequência de modulação desde alguns hertz até alguns quilohertz. A sensibilidade deste, permite medir sinais desde alguns nanovolts até 500 mV, em frequência de 0,2 Hz a 210 KHz. O sinal do microfone é levado ao amplificador sincrônico, “lock-in” (Stanford Research Systems, modelo SR830), que é utilizado para detecção da intensidade e fase do sinal fotoacústico. O Lock-in fornece a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que são transferidos para um computador via interface GPIB. Como a lâmpada não emite a mesma intensidade de luz em todos os comprimentos de onda, o sinal é normalizado pelo sinal de referência obtido de uma amostra de pó de carvão (*carbon black*).

A princípio, para a medida da absorção fotoacústica de uma amostra não é necessário um preparo anterior do material, o que faz dela uma técnica não destrutiva. A espectroscopia fotoacústica tem se mostrado extremamente útil para análise de fases em gases, mostrando ser uma ferramenta analítica muito importante para determinação de baixas concentrações de impurezas. Ela também tem sido utilizada como um método de estudo das transições radiativas em moléculas, sendo assim bastante aplicada para espectroscopia de estado sólido.

Característica da espectroscopia fotoacústica:

Permite medidas sem pré-tratamento, independente da forma da amostra;

Pode até ser usado para medir amostras opticamente neutras que não transmitem ou refletem a luz incidente;

Sensibilidade da medição aumenta com o aumento da intensidade da fonte de luz.

Obtém informações nas diferentes profundidades, alterando-se a frequência de modulação.

Estas características podem ser exploradas para analisar amostras de forma irregular, efetuar medidas em superfície, filmes e pós e pode ser utilizado para a medição com relação a profundidade do material (SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE).

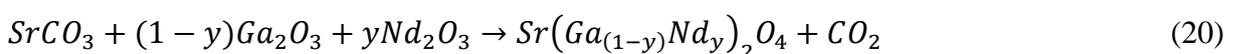
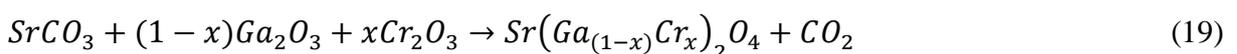
### 3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO $Sr(Ga_{1-x-y}Cr_xNd_y)_2O_4$

A obtenção dos compostos dopados ( $SrGa_2O_4$ : 1%Cr e  $SrGa_2O_4$ : 1%Nd) e codopados ( $SrGa_2O_4$ : 1%Nd e 0,1%Cr;  $SrGa_2O_4$ : 1%Nd;0,5%Cr;  $SrGa_2O_4$ : 1%Nd;1%Cr;  $SrGa_2O_4$ : 1%Nd;2%Cr;  $SrGa_2O_4$ : 0,1%Nd;1%Cr;  $SrGa_2O_4$ : 0,5%Nd;1%Cr;  $SrGa_2O_4$ : 2%Nd;1%Cr) passaram por processos sistemáticos de preparação, e foram analisados pelas técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Através destas técnicas, houve a possibilidade de identificar as fases que foram formadas e a análise da superfície dos materiais de modo a ter uma melhor compreensão dos mesmos.

#### 3.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras de galato de estrôncio ( $SrGa_2O_4$ ) dopadas e codopadas com diferentes concentrações de cromo e neodímio seguiram as seguintes etapas. Primeiramente, elaborou-se amostras dopadas com um único íon dopante, ou seja, foram preparadas uma amostra de  $SrGa_2O_4$  dopada com 1% de  $Cr^{3+}$  e uma amostra de  $SrGa_2O_4$  dopadas com 1% de  $Nd^{3+}$ . Essas amostras foram consideradas como amostras-padrão, para a posterior interpretação dos resultados que seriam obtidas pelas amostras codopadas.

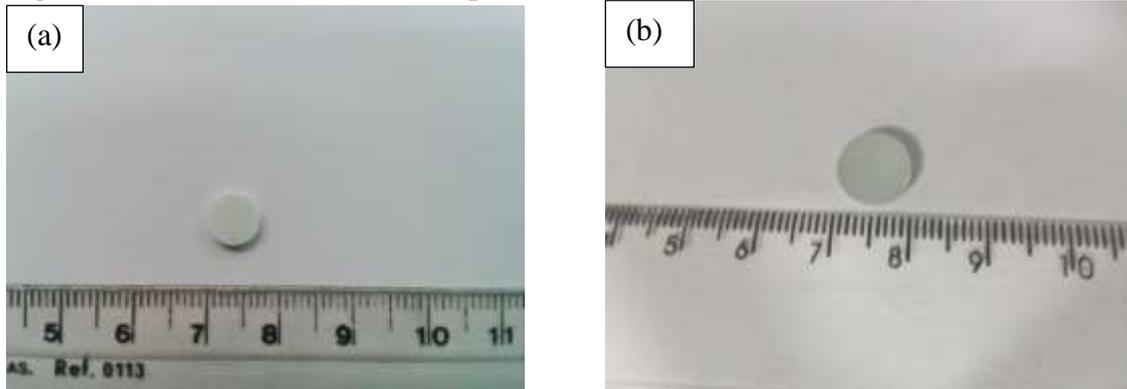
As amostras-padrão foram feitas através do método de difusão de estado sólido. Os reagentes empregados foram: carbonato de estrôncio ( $SrCO_3$ ), com pureza de 99,99%, óxido de gálio ( $Ga_2O_3$ ), pureza de 99,99%, óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ), pureza de 99,97% e óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), pureza de 99,99%. Para a obtenção das amostras de  $SrGa_2O_4$  dopadas, foram realizados cálculos estequiométricos, de modo que as duas amostras possuíssem um grama. Os íons de cromo ( $Cr^{3+}$ ) e os íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) foram colocados no sítio do gálio ( $Ga^{3+}$ ), pois estes possuem a mesma valência. As expressões que representam o balanceamento para as porcentagens de 1% do dopante estão mostradas abaixo:



Os índices  $x$  e  $y$  presentes nas eq. (19) e (20) representam a porcentagem molar de cromo e de neodímio respectivamente.

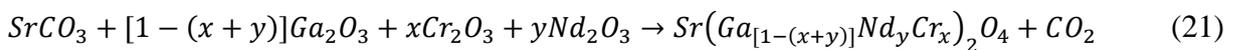
Feito o balanceamento estequiométrico, obteve-se as devidas porcentagens de cada reagente. Após adquiridos os valores das quantidades dos reagentes, foram medidas as massas utilizando uma balança de precisão de 0,0001g da marca Precisa, modelo XT220A. A partir das massas dos reagentes misturamos os pós ultrapuros para a dopagem com neodímio e para a dopagem com cromo. Em seguida cada material foi homogeneizado em gral de ágata com um pistilo por 3h. Com as misturas das duas amostras iniciou-se os tratamentos térmicos, tanto para o composto dopado com cromo quanto para o composto dopado com neodímio, deste modo, ambos passaram pelo mesmo tratamento térmico em momentos diferentes. O primeiro tratamento térmico (pré-síntese), colocou-se a quantidade de pó obtido no processo de homogeneização, em um cadinho de alumina devidamente esterilizado e o levou, em seguida, ao forno elétrico modelo Jung com controlador N1100 pressão ambiente e forma de aquecimento resistivo. Para esse primeiro tratamento este forno foi programado para elevar a uma temperatura de 970°C mantendo essa constante por 12h (KAHLENBERG et al; 2000; SAINES et al, 2006; KADYROVA; SIRAZHIDDINOV, 1982). Em seguida, a amostra calcinada foi submetida a moagem por um período de duas horas e logo após dividiu-se a massa total em três porções, com a finalidade de fazer três pastilhas, com as dimensões de aproximadamente 8 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. Essas pastilhas foram levadas ao forno para o segundo tratamento térmico que durou 24h a uma temperatura de 1250°C (KAHLENBERG et al; 2000; SAINES et al, 2006; KADYROVA; SIRAZHIDDINOV, 1982). Esses dois tratamentos térmicos possibilitou a formação dos compostos dopados de  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1,98}\text{Cr}_{0,02})\text{O}_4$  e de  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1,98}\text{Nd}_{0,02})\text{O}_4$ . Nos dois tratamentos térmicos o processo de resfriamento ocorreu por inércia. O processo de sinterização é muito importante, pois cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base, obtendo assim um composto sólido e coerente. Durante esse processo ocorrem várias reações no estado sólido do elemento que são ativadas termicamente. As pastilhas de  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1,98}\text{Cr}_{0,02})\text{O}_4$  e de  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1,98}\text{Nd}_{0,02})\text{O}_4$  podem ser vistas na fig.29. A pastilha (a) apresenta uma coloração azul-claro, já a pastilha (b) apresenta uma coloração verde devido à pigmentação do cromo.

Figura 29: Amostras de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopadas.



Legenda: (a) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>; (b) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>.  
 Fonte: A autora, 2016.

Nesta primeira etapa, obteve-se as amostras-padrão de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> e de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>. O passo seguinte foi a elaboração das amostras de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> codopadas com Cr<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>. Tanto o íon de Cr<sup>3+</sup> quanto o íon de Nd<sup>3+</sup> foram alocados no sítio do Ga<sup>3+</sup>. A expressão química utilizada para obter as devidas proporções dos reagentes está mostrada na expressão (21):



Os índices  $x$  e  $y$  presentes na eq.(21), representam a porcentagem molar de cromo e de neodímio, respectivamente.

As amostras de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr; Nd foram obtidas variando-se as concentrações de cromo e neodímio de acordo com a tab.9:

Tabela 9: Concentrações dos dopantes nas amostras codopadas de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

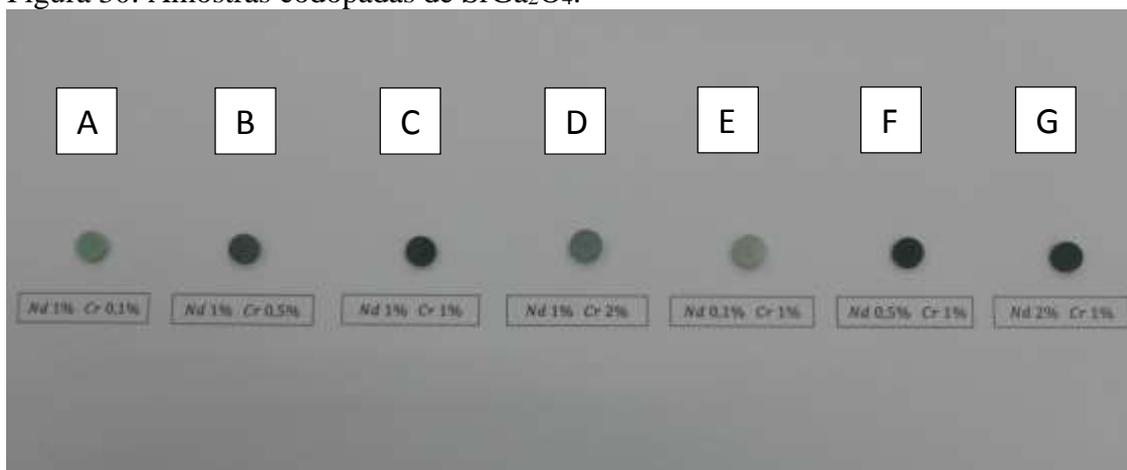
Amostra	Composição	Concentração de Neodímio (mol%)	Concentração de Cromo (mol%)
A	$Sr(Ga_{1,978}Nd_{0,02}Cr_{0,002})O_4$	1	0,1
B	$Sr(Ga_{1,97}Nd_{0,02}Cr_{0,01})O_4$	1	0,5
C	$Sr(Ga_{1,96}Nd_{0,02}Cr_{0,02})O_4$	1	1
D	$Sr(Ga_{1,94}Nd_{0,02}Cr_{0,04})O_4$	1	2
E	$Sr(Ga_{1,978}Nd_{0,002}Cr_{0,02})O_4$	0,1	1
F	$Sr(Ga_{1,97}Nd_{0,01}Cr_{0,02})O_4$	0,5	1
G	$Sr(Ga_{1,94}Nd_{0,04}Cr_{0,02})O_4$	2	1

Fonte: A autora, 2016.

Para a obtenção das composições indicadas na tab.9, foram feitos cálculos estequiométricos, variando-se, para cada amostra, a concentração ou de cromo ou de neodímio. A metodologia utilizada baseou-se em fixar um dopante na concentração de 1% e fazer variar a concentração do outro dopante nas proporções de (0,1; 0,5, 1 e 2) %. Após o balanceamento da eq.(21), utilizando as concentrações indicadas na tab.9, foram feitas as medidas dos reagentes.

Após o balanceamento e a obtenção das concentrações dos reagentes, foi realizada a pulverização de cada amostra em gral de ágata, para em seguida, submetê-las ao primeiro tratamento térmico na temperatura de 970°C (KAHLENBERG et al; 2000; SAINES et al, 2006; KADYROVA; SIRAZHIDDINOV, 1982). Logo após essa etapa, as amostras foram colocadas em um recipiente inoxidável para a formação das pastilhas. Essas pastilhas foram novamente levadas ao forno a uma temperatura de 1250°C (KAHLENBERG et al; 2000; SAINES et al, 2006; KADYROVA; SIRAZHIDDINOV, 1982) para o segundo tratamento térmico. As pastilhas podem ser vistas na fig.30.

Figura 30: Amostras codopadas de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ .



Legenda: (a) Nd 1% Cr0,1%; (b) Nd 1% Cr0,5%;(c) Nd 1% Cr1%;(d) Nd 1% Cr2%;(e) Nd 0,1% Cr1%; (f) Nd 0,5% Cr1%;(g) Nd 2% Cr1%;

Fonte: A autora, 2016.

As amostras apresentadas na fig.30 correspondem às amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  codopada com  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Percebe-se que à medida que aumenta a concentração de cromo, a amostra fica com uma tonalidade verde escuro e quanto mais se diminui a concentração de cromo e aumenta a de neodímio, a amostra apresenta-se mais verde clara. A preparação das amostras dopadas e codopadas e o tratamento térmico foram realizadas no Laboratório de preparação de Amostras da UERJ. Após a elaboração dos compostos dopados e codopados, parte-se para a caracterização da estrutura cristalina utilizando a técnica de difração de Raios X.

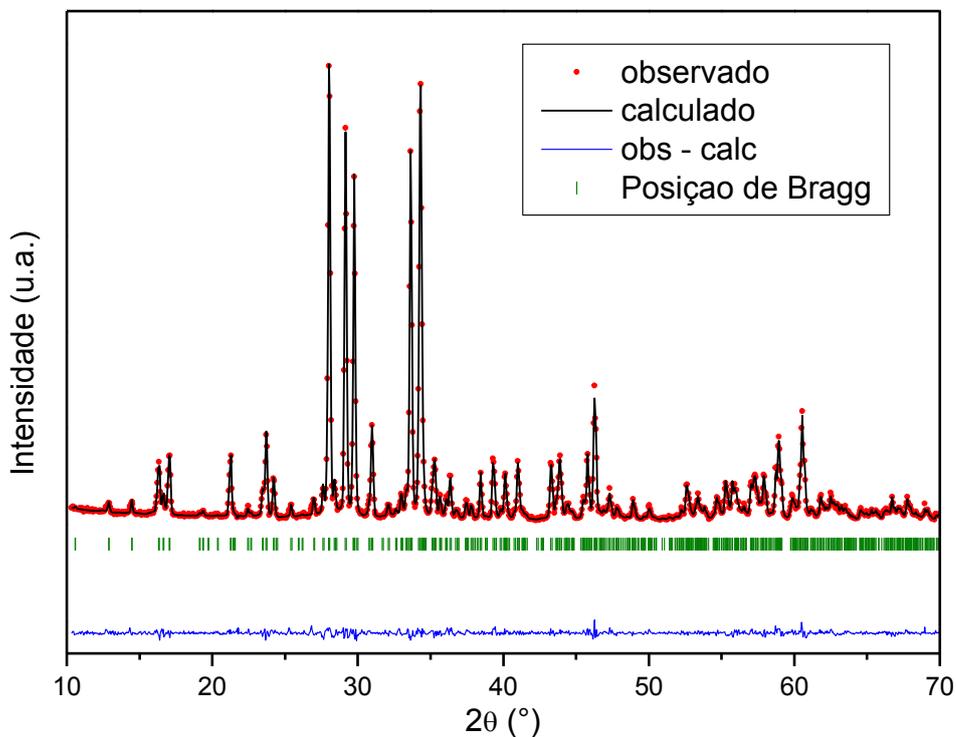
### 3.2 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-x foi utilizada com o objetivo de verificar se houve a formação dos compostos desejados e também a identificação de fases espúrias. Neste sentido, após a preparação do composto  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com cromo,  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com neodímio e os compostos de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  codopados com cromo e neodímio, iniciaram-se as medidas de difração de raios-x e as posteriores análises dos difratogramas.

Na fig.31 observa-se o difratograma do composto  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ : 1% Cr, refinado através do método de refinamento de Rietveld. Esse refinamento foi realizado através da utilização do programa FULPROOF e nele foi escolhido a função pseudo-voigt para fazer o ajuste do difratograma medido e do difratograma calculado, de modo a ajustar e identificar a(s) fase(s) que melhor se adequariam na utilização do método.

Para o  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com íons de cromo foi constatado a presença da fase dominante,  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ . Essa fase corresponde a uma modificação estável a temperatura ambiente da estrutura de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . A estrutura  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  possui uma estrutura monoclinica com grupo espacial  $P12_1/c1$ , os parâmetro dessa célula cristalina são:  $a=8,3770(3) \text{ \AA}$ ,  $b=8,9940(2) \text{ \AA}$ ,  $c=10,6800(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=93,932(2)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$  e  $V=802,8(5) \text{ \AA}^3$  (KAHLENBERG et al, 2000).

Figura 31: Difratoograma de raios-X da amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  refinado através do Método de Rietveld.



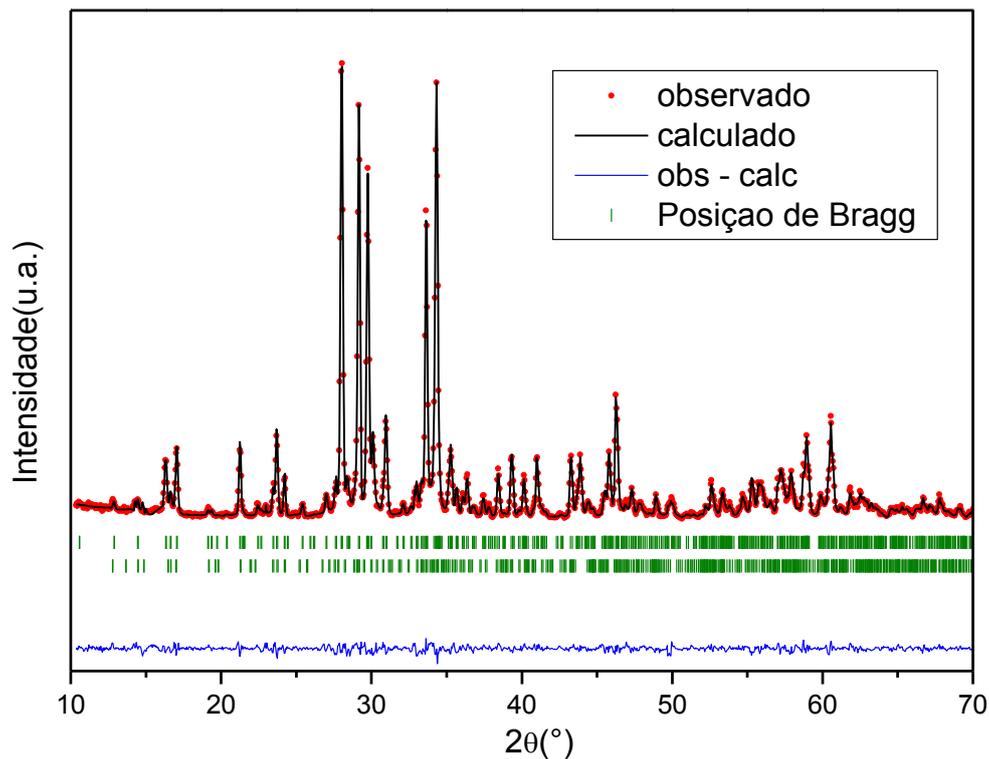
Legenda: Os pontos representam a intensidade observada, a linha sólida representa a intensidade calculada, a linha sólida mais abaixo é a diferença entre as intensidades observada e calculada e as barras pequenas verticais refere-se aos picos de Bragg.

Fonte: A autora, 2016.

No difratograma apresentado na fig.31, observamos que a diferença entre o difratograma experimental e o difratograma calculado é mínima, o que expressa qualitativamente a boa concordância do ajuste. Para a avaliação quantitativa do refinamento é utilizado o fator chamado “goodness-of-fit (GOF)” que é dado pela expressão  $S=R_{wp}/R_{exp}$ . O fator  $R_{wp}$  é um ajuste de perfil que mostra se o refinamento está convergindo ou não. Quando o valor  $R_{wp}$  não se altera durante o processo de refinamento, considera-se que os valores reais dos parâmetros

refinados foram alcançados. O indicador  $R_{exp}$  é o valor esperado estatisticamente do  $R_{wp}$ . O valor do parâmetro  $S$  deve estar compreendido entre 1,0 e 3,0 para um bom ajuste, sendo que quanto mais próximo 1,0 for o valor de  $S$ , melhor o ajuste é considerado. Deste modo os valores obtidos foram:  $R_{wp} = 8,40$ ,  $R_{exp} = 6,67$ ,  $S = R_{wp}/R_{exp} = 1,26$  que pode ser considerado um bom valor (KAHLENBERG et al, 2000; YOUNG, 1993). Os parâmetros de rede obtidos para a amostra de  $SrGa_2O_4: 1\% Cr^{3+}$  através do ajuste foram:  $a=8,3781 \text{ \AA}$ ,  $b=8,9954 \text{ \AA}$ ,  $c=10,6796 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=93,9227^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V = 802,9 \text{ \AA}^3$ . Na fig.32 vemos o difratograma da amostra  $SrGa_2O_4: 1\% Nd$ . Para esse composto o ajuste foi obtido através da indexação de duas fases ( $\beta$ - $SrGa_2O_4$  e  $\gamma$ - $SrGa_2O_4$ ).

Figura 32: Difratograma de raios-X da amostra  $SrGa_2O_4:Nd^{3+}$  refinado através do Método de Rietveld.



Legenda: Os pontos representam a intensidade observada, a linha sólida representa a intensidade calculada, a linha sólida mais abaixo é a diferença entre as intensidades observada e calculada e as barras pequenas verticais refere-se aos picos de Bragg.

Fonte: A autora, 2016.

A fase  $\gamma$ - $SrGa_2O_4$  presente na estrutura do composto  $SrGa_2O_4:1\%Nd$  corresponde a uma modificação do  $SrGa_2O_4$  obtida a alta pressão. Essa modificação do  $SrGa_2O_4$  possui uma

estrutura monoclinica, com grupo espacial  $P12_1/n1$ , com parâmetros da célula cristalina  $a=8,1100(2)$  Å,  $b=10,7610(3)$  Å,  $c=9,0570(2)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=91,569(1)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=790,1(3)$  Å<sup>3</sup> (KAHLENBERG et al, 2000). Através da utilização das fases  $\beta$  e  $\gamma$  do  $SrGa_2O_4$  observamos que o padrão de difração experimental da amostra  $SrGa_2O_4:1\%Nd$ , se ajustou de forma satisfatória a essas fases, como pode ser visto na fig.32. Nessa figura, podemos observar que o ajuste das duas fases ao padrão de difração da amostra de  $SrGa_2O_4:1\%Nd$ , possui uma diferença mínima entre o difratograma medido e o difratograma calculado. A qualidade do ajuste pode ser quantificada através do fator S obtido para a amostra dopada com 1% de neodímio, deste modo obtemos os seguintes indicadores:  $R_{wp}=8,3$ ,  $R_{exp}=7,08$  e o fator de qualidade do ajuste  $S=1,17$ . Esse valor indica que o ajuste foi realizado de forma satisfatória. Os parâmetros encontrados nesse ajuste foram: Para a fase  $\beta$ - $SrGa_2O_4$  ( $a=8,3812$  Å;  $b=8,9957$  Å;  $c=10,6783$  Å;  $\alpha=90^\circ$ ;  $\beta=93,908^\circ$ ;  $\gamma=90^\circ$ ;  $V=803,2$  Å<sup>3</sup>), já para a fase  $\gamma$ - $SrGa_2O_4$  os parâmetros encontrados foram ( $a=8,1100$  Å;  $b=10,7610$  Å;  $c=9,0570$  Å;  $\alpha=90^\circ$ ;  $\beta=91,569^\circ$ ;  $\gamma=90^\circ$ ;  $V=790,1$  Å<sup>3</sup>). Na tab.10 está resumido todos os valores dos parâmetros teóricos e experimentais.

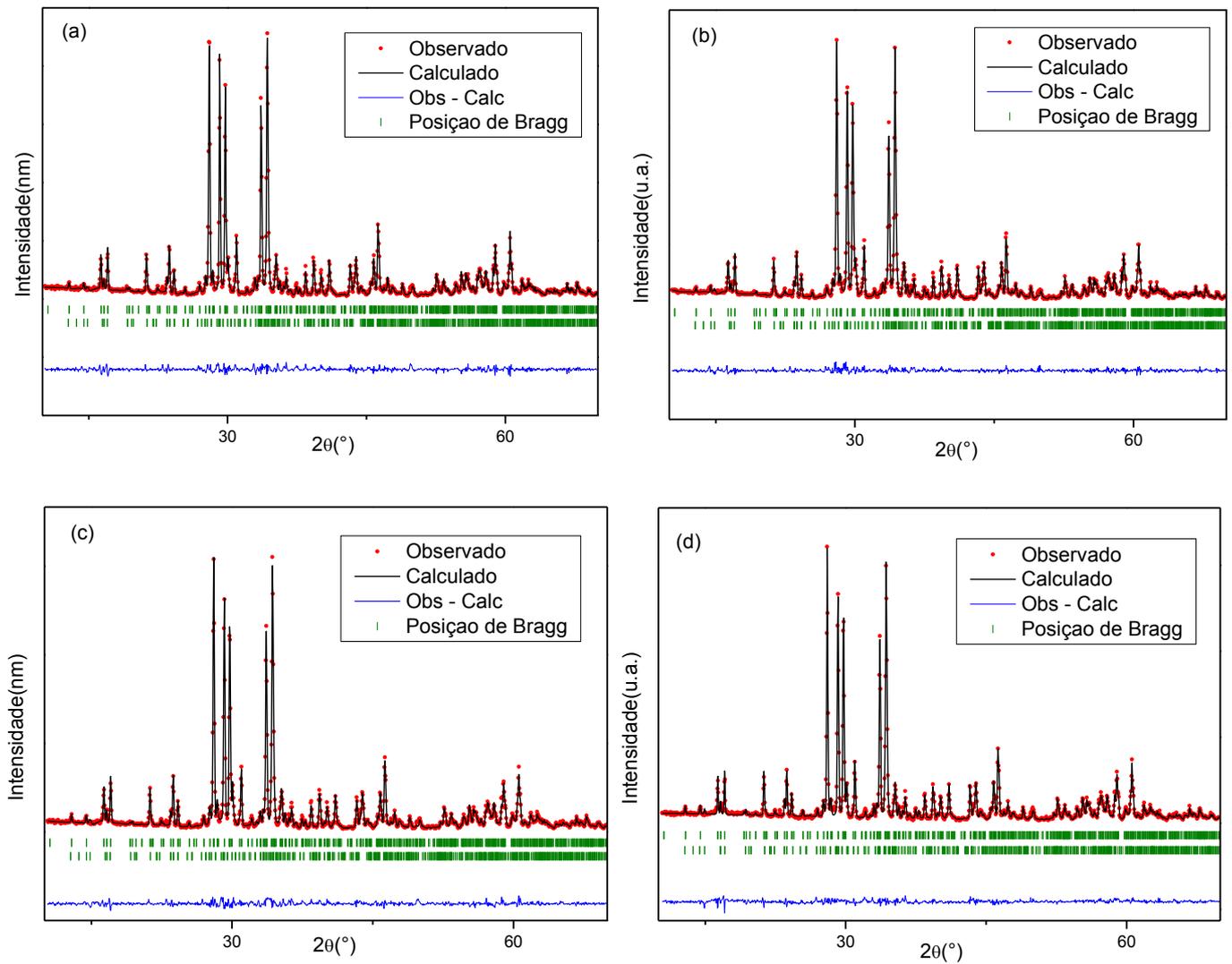
Tabela 10: Parâmetros da célula cristalina da matriz  $SrGa_2O_4$  e da amostra dopada.

	Parâmetros	Teórico [31]	$SrGa_2O_4:1\%Cr^{3+}$	$SrGa_2O_4:1\%Nd^{3+}$
$\beta$ - $SrGa_2O_4$	a (Å)	8,3770	8.3781	8,3812
	b (Å)	8,9940	8.9954	8,9957
	c (Å)	10,6800	10.6796	10,6783
	$\alpha$ (°)	90	90	90
	$\beta$ (°)	93,932	93.922	93,908
	$\gamma$ (°)	90	90	90
	V (Å <sup>3</sup> )	802,8	802.9	803,2
$\gamma$ - $SrGa_2O_4$	a (Å)	8,1100	-----	8,1230
	b (Å)	10,7610	-----	10,7700
	c (Å)	9,0570	-----	9,0620
	$\alpha$ (°)	90	-----	90
	$\beta$ (°)	91,569	-----	91,581
	$\gamma$ (°)	90	-----	90
	V (Å <sup>3</sup> )	790,1	-----	792,5

Fonte: A autora, 2016.

A convergência do ajuste do difratograma do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$  com a indexação da segunda fase  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  pelo método de Rietveld nos remonta a algumas justificativas: A formação da segunda fase  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  pode estar relacionada ao raio iônico do Gálio ( $r=0,62\text{\AA}$ ) e do neodímio ( $r=0,99\text{\AA}$ ), que devido ao fato dos íons de neodímio terem substituídos os íons de gálio na dopagem, estes produziram uma alta pressão interna no sítio do gálio ( $\text{GaO}_4$ ), reorientando assim os anéis de gálio. Esses anéis se diferenciam tanto na fase  $\beta$  quanto  $\gamma$  apenas pela orientação, ou seja, na orientação “up” (U) e na orientação “down” (D). A sequência de direcionamento é UUUDDD para o  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  e UUDUDD para o  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  [38]. Já para a amostra dopada com íons de  $\text{Cr}^{3+}$ , não houve a formação da segunda fase referente a fase  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  pois o raio iônico do Cromo é ( $r=0,61\text{\AA}$ ). Deste modo, a fase  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  se manteve presente em todos os compostos que tinham pelo menos um dos dopantes sendo o neodímio, a única diferença foi a proporção entre as fases  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ . Na fig. 33 e 34 mostramos os Difratogramas refinados para as fases codopadas.

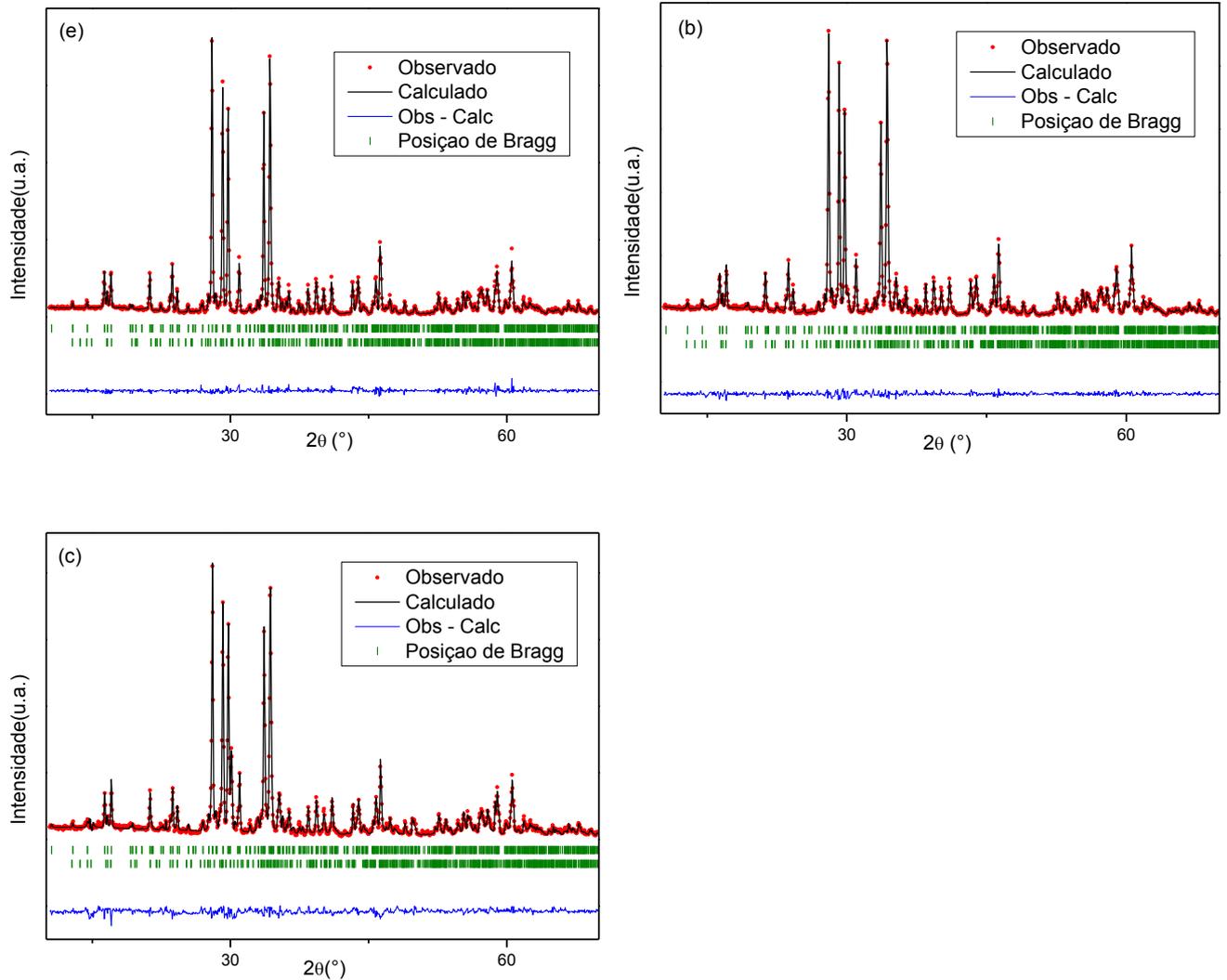
Figura 33: Difratogramas de raios-X, das amostras codopadas de  $Sr(Ga_{[1-(x+y)]}Nd_yCr_x)_2O_4$ .



Legenda: (a)  $y = 0,02$ ;  $x = 0,002$ ; (b)  $y = 0,02$ ;  $x = 0,01$ ; (c)  $y = 0,02$ ;  $x = 0,02$  (d)  $y = 0,02$ ;  $x = 0,04$ . Os pontos representam a intensidade observada, a linha sólida representa a intensidade calculada, a linha sólida mais abaixo é a diferença entre as intensidades observada e calculada e as barras pequenas verticais refere-se aos picos de Bragg.

Fonte: A autora, 2016.

Figura 34: Difratogramas de raios-X, das amostras codopadas de  $Sr(Ga_{[1-(x+y)]}Nd_yCr_x)_2O_4$ :



Legenda: (a)  $y = 0,002$ ;  $x = 0,02$  (b)  $y = 0,01$ ;  $x = 0,02$  (c)  $y = 0,04$ ;  $x = 0,02$ . Os pontos representam a intensidade observada, a linha sólida representa a intensidade calculada, a linha sólida mais abaixo é a diferença entre as intensidades observada e calculada e as barras pequenas verticais refere-se aos picos de Bragg.

Fonte: A autora, 2016.

A tab.11, mostra a porcentagem da fase  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e da fase  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acordo com a variação da concentração de cromo e neodímio. Percebe-se que para a dopagem somente com íons de cromo, tem-se 100% da fase  $\beta$  e à medida que aumentamos a concentração de neodímio, a fase  $\beta$  diminuía e a fase  $\gamma$  aumentava. Esse fato se justifica pelo aumento da reorientação dos anéis de GaO<sub>4</sub>.

Tabela 11. A porcentagem das fases  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ - SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Amostras	Fase	
	$\beta$ -SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\gamma$ -SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr 1%	100%(1.00)	-----
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd 1%	54.83%(0.00)	45.17%(0.00)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd1%; Cr0.1%	64.69%(0.52)	35.31%(0.15)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd1%; Cr0.5%	50.83%(0.00)	49.17%(0.00)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd1%; Cr1%	61.14%(0.36)	38.86%(0.12)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd1%; Cr2%	75.16%(0.49)	24.84%(0.10)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd0.1%; Cr1%	78.78%(1.49)	21.22%(1.44)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd0.5%; Cr1%	63.30%(0.64)	36.70%(0.20)
SrGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Nd2%; Cr1%	31.10%(0.57)	68.90%(0.38)

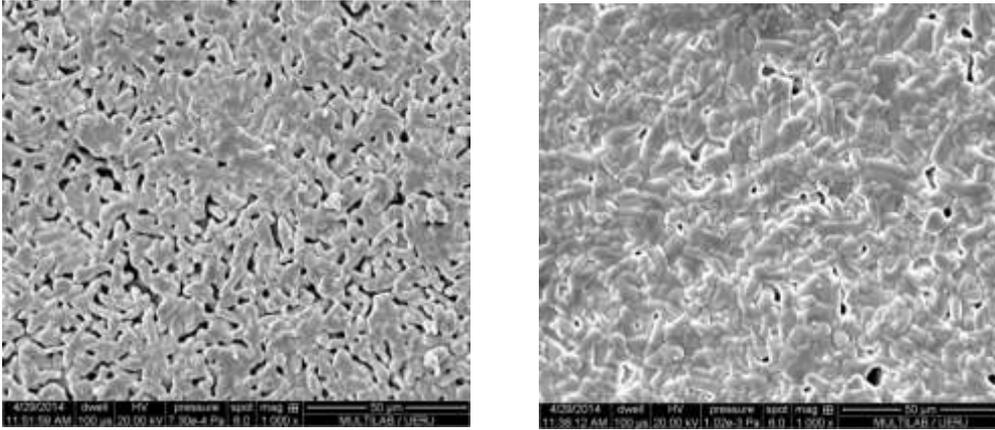
Fonte: A autora, 2016.

### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obter uma visão morfológica das amostras dopadas e codopadas de modo a identificar como se dispõem os grãos nas amostras com uma fase e nas amostras com duas fases.

Das medidas feitas pela difração de raios-X e as análises realizadas pelo método de refinamento de Rietveld constata-se que para a amostra dopada com íons de cromo a única fase existente é a  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já para as amostras dopadas com íons de neodímio e as amostras codopadas com cromo e neodímio verifica-se a presença de duas fases a  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e a  $\gamma$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Utilizando-se esses resultados, foi feita a análise das superfícies através do MEV. Para a amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1% Cr<sup>3+</sup> obteve-se a micrografia mostrada na fig.35-a. A ampliação foi de 1000x, spot de 6.0, dwell 100 $\mu$ s.

Figura 35: Micrografia do MEV.



Legenda: (a)  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com  $\text{Cr}^{3+}$  (b)  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ . A barra da escala da imagem é  $50\mu\text{m}$ .

Fonte: A autora, 2016.

Na micrografia (35-a) observa-se que a composição da amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  é composta por pequenos grãos de formas cilíndricas que estão distribuídos na extensão de toda a amostra. Cada cilindro tem uma altura com aproximadamente de  $5\mu\text{m}$ . A característica da uniformidade apresentada pela configuração cilíndrica dos grãos está relacionada com a amostra possuir somente uma fase,  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ .

Para a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ : 1% Nd, foi realizada a medição no MEV em que obtive-se a micrografia apresentada na fig.35-b, nas mesmas condições da fig.35-a. Nessa imagem percebe-se que os grãos estão dispostos de forma irregular, de modo a serem observados grãos no formato de pequenos cilindros e grãos alongados. Os tamanhos dos grãos estão na faixa de  $6\mu\text{m}$  para os grão cilíndricos alongados e de aproximadamente de  $4\mu\text{m}$  para os grãos cilíndricos pequenos.

Esta disposição dos grãos em cilindros pequenos e cilindros alongados vai ao encontro das análises realizadas pela técnica de difração de raios-x e pelo refinamento de Rietveld em que foi constatado a presença de duas fases na amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ : 1% Nd, uma fase  $\beta$  na proporção de 54.83% e uma fase  $\gamma$  na proporção de 45.17%. Deste modo, pode-se pressupor que os grão pequenos e cilíndricos estão relacionados a fase  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  e os grãos alongados estão relacionados a fase  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ .

As amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  foram tomadas como amostras-padrão de modo a verificar-se nas amostras codopadas a uniformidade de algumas características como, por exemplo, a presença de uma fase ou duas fases. Assim, foram feitas as medidas de MEV nas amostras codopadas com cromo e neodímio. Na fig.36 vê-se as micrografias obtidas para as amostras codopadas.

Para a amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}; 0,1\%\text{Cr}^{3+}$  foi verificado, através do DRX e Rietveld, que ela possui duas fases, a fase  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ , que foi encontrada na porcentagem de 64.69%, e a fase  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  na porcentagem de 35.31%, como foi visto na tab.11. Visualmente, na micrografia (36-a), percebe-se a grande presença da fase  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  em comparação a fase  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . Isso é constatado através da preponderância da grande quantidade de grãos no formato de cilindros alongados, fase  $\gamma$ , e pela pequena quantidade de grãos no formato de cilindros pequenos, representando a fase  $\beta$ .

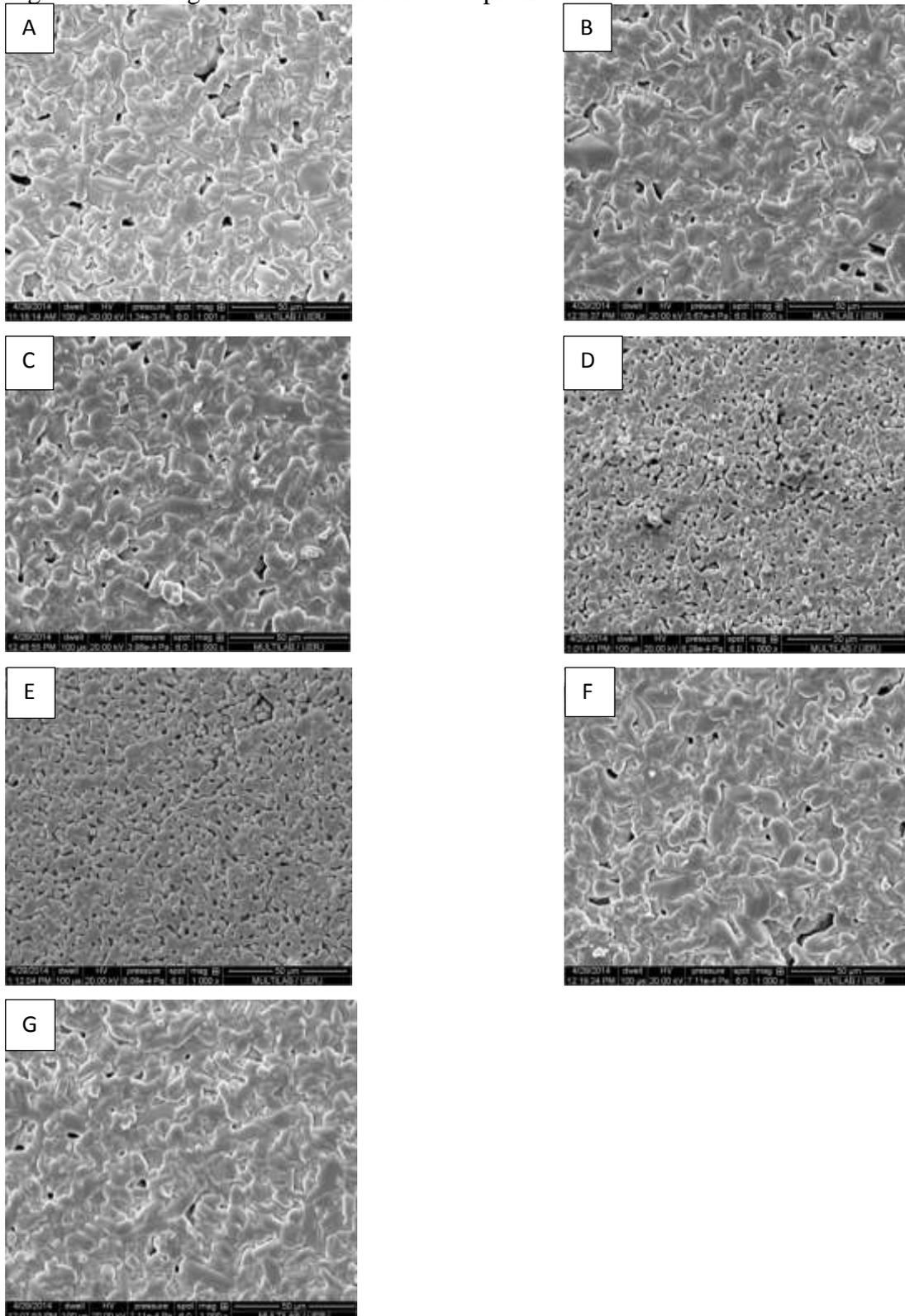
Na amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}; 0,5\%\text{Cr}^{3+}$  tem-se as proporções de 50.83% para a fase  $\gamma$  e de 49.17% para a fase  $\beta$ . Essa duas fases são distinguidas na micrografia obtida pelo MEV, fig.36-b, sendo a presença da fase  $\gamma$  representada pelos grãos cilíndricos alongados e a fase  $\beta$  no formato de pequenos cilindros. Na micrografia apresentada na fig.36-c, referente a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}; 1\%\text{Cr}^{3+}$  observa-se uma grande quantidade de grãos no formato cilíndrico alongado e uma menor quantidade com grãos menos alongados. Essa característica é fortalecida quantitativamente pelos resultados já visualizados na tab.11, em que foram encontradas as proporções de 61.14% para a fase  $\beta$  e de 38.86% para a fase  $\gamma$ .

Nas micrografias (36-d), da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}1\%; \text{Cr}2\%$ , e (36-e), da amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}0.1\%; \text{Cr}1\%$ , pode-se observar certa semelhança dessas imagens com a micrografia apresentada em (35-a). Isso se deve à grande concentração de cromo em relação a concentração de neodímio, possibilitando a maior presença da fase  $\beta$  em vista da fase  $\gamma$ . Essa semelhança é confirmada quantitativamente através das proporções das fases obtidas pelas medidas de DRX e pelas análises realizadas pelo método de Rietveld, em que obteve-se para a fase  $\beta$  e  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ , da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}; 2\%\text{Cr}^{3+}$ , os valores de 75.16% e de 24.84% respectivamente. Já para a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:0,1\%\text{Nd}^{3+}; 1\%\text{Cr}^{3+}$  foi obtido para a fase  $\beta$  o valor de 78.78% e para a fase  $\gamma$  o valor de 21.22%.

Para a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:0,5\%\text{Nd}^{3+}; 1\%\text{Cr}^{3+}$ , obteve-se a micrografia (36-f), na qual visualiza-se a presença de uma grande quantidade de grãos em formato de cilindros alongados e pequenos cilindros referentes a fase  $\gamma$  e  $\beta$  respectivamente. Essa constatação confirma qualitativamente os dados vistos na tab.11 que nos fornece a proporção de 63.30% para a fase  $\beta$  e de 36.70% para a fase  $\gamma$ .

Como era de se esperar, para a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}; 1\%\text{Cr}^{3+}$  com grande concentração de neodímio, temos uma grande quantidade de grãos cilíndricos alongados referente a fase  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  e uma pequena quantidade de grãos pequenos referente a fase  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . As proporções das fases encontradas na tab.11 para essa amostra são: 31.10% para  $\beta$  e de 68.90% para a fase  $\gamma$ .

Figura 36: Micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura:



Legenda: (A) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:1%Nd<sup>3+</sup>,0,1%Cr<sup>3+</sup>; (B) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:1%Nd<sup>3+</sup>;0,5%Cr<sup>3+</sup>; (C) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:1%Nd<sup>3+</sup>;1%Cr<sup>3+</sup>; (D) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:1%Nd<sup>3+</sup>;2%Cr<sup>3+</sup>; (E) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,1%Nd<sup>3+</sup>;1%Cr<sup>3+</sup>; (F) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:0,5%Nd<sup>3+</sup>;1%Cr<sup>3+</sup>; (G) SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:2%Nd<sup>3+</sup>;1%Cr<sup>3+</sup>.

Fonte: A autora, 2016.

#### 4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E FOTOACÚSTICA DO $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nd}_y)_2\text{O}_4$

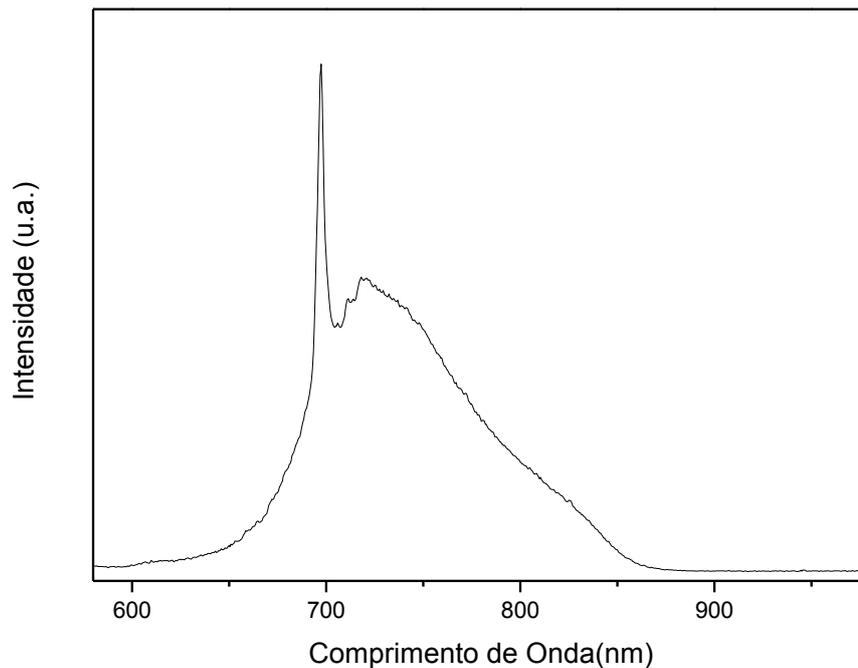
Os resultados ópticos e fotoacústicos obtidos nas amostras dopadas com 1% de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e com 1% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  são apresentados neste capítulo nas duas primeiras seções, respectivamente. Deste modo, as medidas que serão apresentadas tem como objetivo a identificação das transições ópticas do neodímio e do cromo na matriz do galato de estrôncio. Essas identificações serão úteis para a possível correspondência nos espectros de emissão óptica e fotoacústica das amostras codopadas. Após essas duas seções iniciais, serão apresentados os resultados referentes ao sistema codopado  $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nd}_y)_2\text{O}_4$ , com duas situações distintas. Inicialmente, investigou-se a luminescência e a absorção fotoacústica para o galato de estrôncio com o valor da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  fixado em 1%, ou seja  $y = 0,01$ , e para o íon de  $\text{Cr}^{3+}$  com as concentrações de 0,1%, 0,5%, 1% e 2%, ou seja  $x = 0,001; 0,005; 0,01$  e  $0,02$ . Posteriormente, inverteu-se a situação e foram analisados os espectros ópticos e fotoacústicos para um sistema codopado com 1% de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  ( $x = 0,01$ ) e com as concentrações de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  com os mesmos valores usados para a primeira situação ( $y = 0,001; 0,005; 0,01$  e  $0,02$ ).

##### 4.1 Emissão e absorção fotoacústica do $\text{SrGa}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$

O espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com 1% de cromo a temperatura ambiente é mostrado na fig.37. Essa amostra foi excitada com a linha de 532 nm do laser de Nd:YAG. O espectro consiste de uma linha bem definida em 697 nm e de uma banda larga na região do vermelho e com seu baricentro aproximadamente em 726 nm. A luminescência apresenta uma extinção na região do infravermelho próximo. Esta banda larga pode ser associada a transição eletrônica permitida por spin  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  do íon de cromo, enquanto que a linha estreita localizada em 697 nm é atribuída a transição eletrônica de zero-fônon  ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ . Estas atribuições são características de matrizes óxidas dopadas com íons de cromo trivalentes (TOYADA et al, 1998; KÜCK, 2001; LÓPEZ et al, 2007; ARTEMYEVA et al, 2015). Em geral, a transição  ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  é caracterizada por duas estruturas finas correspondendo as linhas  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ . Estas linhas são identificadas a partir dos níveis inferiores e superiores do nível  ${}^2\text{E}$  respectivamente, quando os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  estão localizados em uma rede com simetria octaédrica distorcida. À temperatura ambiente, é muito difícil observar a linha  $\text{R}_2$ , devido a sua intensidade ser mais fraca do que a linha  $\text{R}_1$ , e a banda larga de luminescência do  $\text{Cr}^{3+}$  cobrir a linha  $\text{R}_2$ . O tempo de vida do decaimento da transição  ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  foi medido pelo método

de deslocamento de fase e é de aproximadamente de 920  $\mu\text{s}$ , valor típico para essa transição do  $\text{Cr}^{3+}$  inserido em redes óxidas.

Figura 37: Espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4: 1\%\text{Cr}^{3+}$ .



Fonte: A autora, 2016.

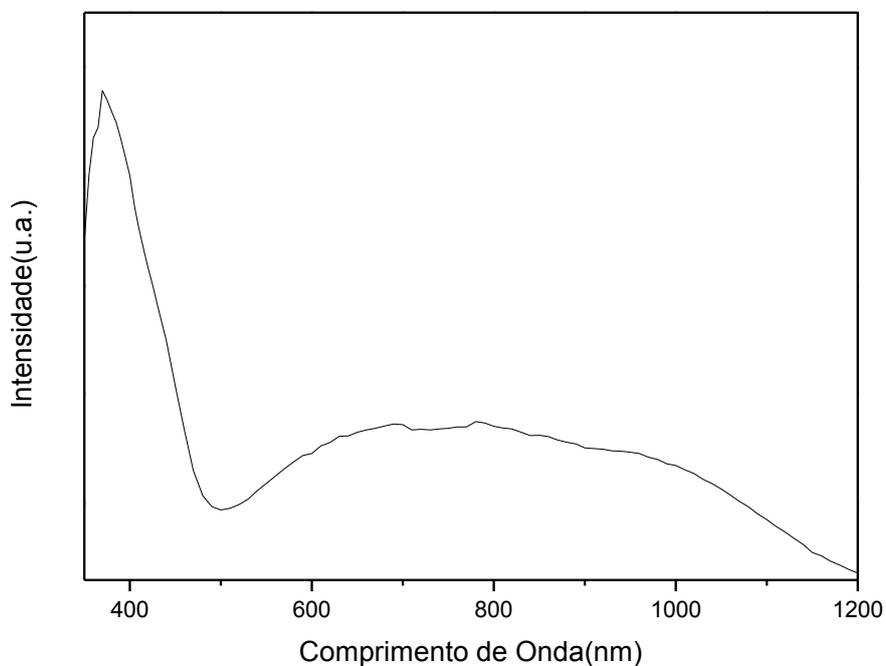
Na fig.37 também é observada uma estrutura fraca na região de 711 nm. Essa estrutura coincide com uma segunda linha de zero-fônon  ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  correspondendo a um segundo sítio de ocupação diferente para os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  na rede do galato de estrôncio.

Essa análise foi realizada em um trabalho anterior (ECHLIN, 2009) e a melhor energia de excitação para essa segunda linha de zero-fônon encontra-se em torno de 600 nm. Vale lembrar que nesse mesmo trabalho, a linha de zero-fônon em 697 nm possui a melhor energia de excitação em torno de 535 nm (LIMA, 2012). Deste modo, não entraremos em detalhes com relação a esse segundo sítio emissor de  $\text{Cr}^{3+}$ , visto que todos os espectros obtidos foram excitados em 532 nm.

As medidas de absorção fotoacústica do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com cromo trivalente foi realizada na região espectral de 350 nm a 1200 nm. Deste modo, utilizando-se a técnica de espectroscopia fotoacústica, obtém-se os espectros de absorção da amostra dopada. Para a medida, foi colocada uma pequena quantidade de espécime do material na célula fotoacústica.

Com a amostra em pó localizada na célula fotoacústica incidiu-se um feixe de luz (VIS/IR). Esse feixe aqueceu a amostra possibilitando que a mesma vibrasse, gerando um sinal acústico que foi captado pelo microfone ultra-sensível. O sinal, em seguida, foi enviado para o amplificador lock-in e apresentado na interface do programa GPIB no computador. O espectro apresentado na figura 38 mostra as bandas dos centros absorvedores encontrados para a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . Nesse espectro observa-se uma banda estreita na região de 350 nm a 500 nm e uma banda extremamente larga situada na região de 500 nm a 1200 nm.

Figura 38: Espectro de absorção fotoacústica do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\% \text{Cr}^{3+}$ .



Fonte: A autora, 2016.

De acordo com a literatura, bandas de absorção do íon  $\text{Cr}^{3+}$  em redes de materiais óxidos possuem bandas na região de 300 nm a 800 nm (TOYADA et al, 1998; VERGER et al, 2016; JIA et al, 1994; da SILVA et al, 2013; COSTA et al, 2014; STANCIU et al, 2009). O desacordo em relação à região de absorção dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  foi atribuída a possibilidade do aparecimento de íons de  $\text{Cr}^{4+}$  na estrutura do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . A formação de íons de  $\text{Cr}^{4+}$  provavelmente está relacionada à origem da estrutura do tipo tridimita estufada do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . Essa estrutura é derivada da estrutura tridimita tradicional (SAINES et al, 2006), que consiste de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  compartilhando vértices que juntos formam seis anéis de tetraedros interligados. No caso

presente, a estrutura tridimita estufada é caracterizada pela ocupação dos largos cátions divalentes de estrôncio no centro dos anéis tetraédricos de  $\text{GaO}_4$ . A forte distorção causada pela introdução do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  em sítios de  $\text{Ga}^{3+}$  tetraédricos e o fato do sítio de  $\text{Sr}^{2+}$  ser octaédrico devem ter permitido a formação de íons de  $\text{Cr}^{4+}$ , apesar de não ter sido utilizado nenhum compensador de carga. A eq. (22) mostra o possível esquema de compensação de cargas:

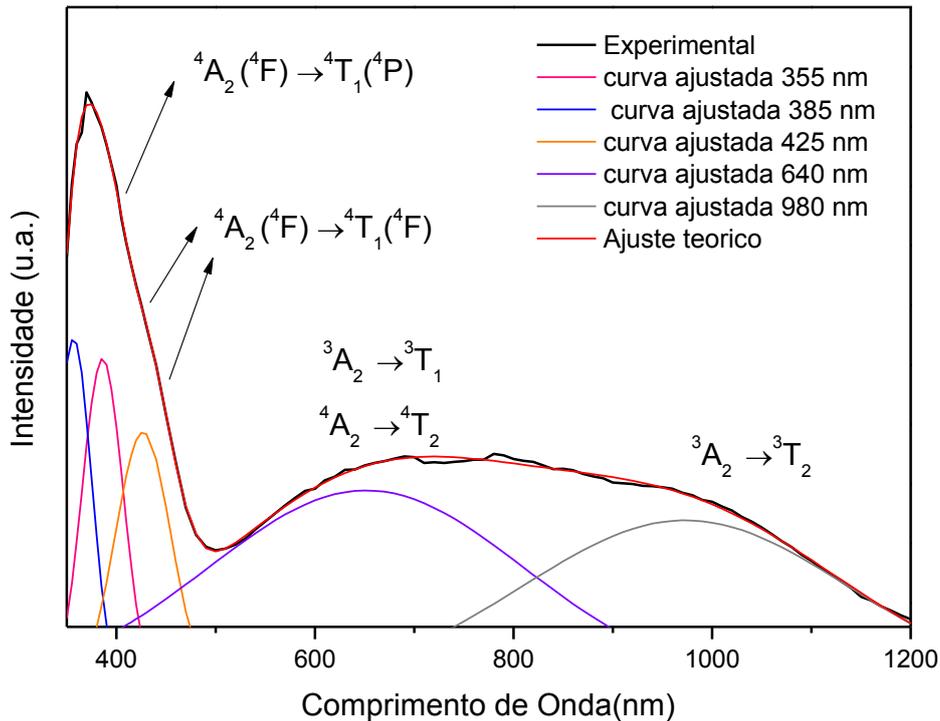


Ou seja, o  $\text{Cr}^{4+}$  faria o papel do  $\text{Si}^{4+}$  na estrutura tridimita tradicional e o próprio íon de  $\text{Sr}^{2+}$  agiria como compensador de carga. Devemos lembrar que forçou-se a substituição de íons de  $\text{Ga}^{3+}$  em sítios tetraédricos por íons de  $\text{Cr}^{3+}$  nesses sítios, o que reforçando a hipótese proposta para o aparecimento de íons de  $\text{Cr}^{4+}$  na amostra.

O centro opticamente ativo  $\text{Cr}^{4+}$  ocupa sítios na rede com coordenação tetraédrica. As transições dos níveis de energia para esse íon podem ser identificadas através da utilização do diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $3d^2$ . O diagrama de Tanabe-Sugano dos níveis de energia para os íons na configuração  $3d^2$  em sítios tetraédricos corresponde ao dos íons metais de transição da configuração  $3d^8$  em sítios octaédricos. Os mais baixos estados excitados para um campo cristalino intermediário são  ${}^1\text{E}$  e  ${}^3\text{T}_2$  para uma configuração  $3d^2$ , e  ${}^2\text{E}$  e  ${}^4\text{T}_2$  para uma configuração  $3d^3$ . Em ambos os casos, o estado E é praticamente indiferente a intensidade do campo cristalino, enquanto que o estado T depende fortemente do campo cristalino.

Para a fig.38 foi realizada a desconvolução do espectro de absorção fotoacústica através de um ajuste por curvas gaussianas, fig.39. Essa desconvolução nos proporcionou a visualização de cinco bandas, deixando explícita a notável superposição das transições. Deste modo, através do ajuste, conseguiu-se identificar as posições em energia dos principais picos, correspondentes às transições ópticas sofridas pelo íon de cromo quando inserido na rede do galato de estrôncio.

Figura 39: Espectro de Absorção do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com o ajuste gaussiano.



Fonte: A autora, 2016.

Na região de 350 nm a 500 nm que correspondem a altas energias, vemos a sobreposição das transições  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ , que estão localizadas nas posições de 385 nm e de 425 nm e que correspondem a absorção dos íons de Cr<sup>3+</sup>. A banda localizada em 355 nm podemos atribuir a transição de  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  desses mesmos íons, e a ausência da segunda banda correspondente a transição de  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$  pode ser explicada pelo fato do equipamento ter um limite instrumental para comprimentos de onda inferiores a 350 nm.

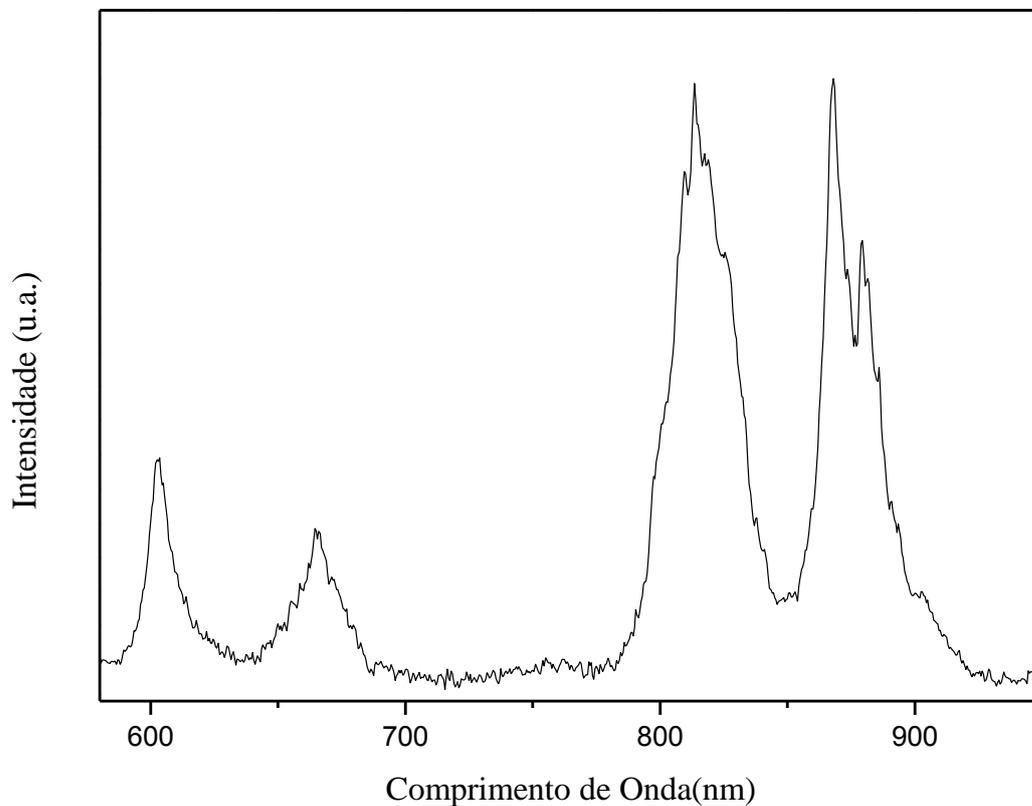
Para a região de 500 nm a 1200 nm vemos uma banda larga e através do ajuste gaussianos identificamos as posições de 640 nm e de 980 nm que correspondem a transição  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  e  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  respectivamente. O fato do Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possuir dois sítios distintos com características muito próximas (distribuição na rede e distâncias médias entre os íons vizinhos) implica numa forte sobreposição das duas bandas correspondentes a transição  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  dos íons de Cr<sup>3+</sup> o que dificulta a sua distinção na desconvolução. Além disso, a banda referente a transição  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  dos íons de Cr<sup>4+</sup> normalmente localiza-se na região de 600 nm, provavelmente, encontra-se também sobreposta a banda  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  dos íons de Cr<sup>3+</sup>. Assim sendo, a banda gaussiana com baricentro em 640 nm corresponde a superposição das duas bandas de absorção  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  dos íons de Cr<sup>3+</sup> e da banda de absorção  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$  dos íons de Cr<sup>4+</sup>. Acredita-se que na região de 550 a 800 nm as bandas fracas de absorção  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$  e

$^4A_2 \rightarrow ^2E$ , proibidas por spin do  $Cr^{3+}$ , também estão encobertas pelas fortes bandas de absorção permitidas por spin  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  e  $^3A_2 \rightarrow ^3T_1$  dos íons de  $Cr^{3+}$  e  $Cr^{4+}$ . Por sua vez, a banda gaussiana com baricentro em 980 nm foi atribuída a banda de absorção  $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$  dos íons de  $Cr^{4+}$ . Essa banda normalmente encontra-se nessa região e estende-se no infra vermelho próximo de 1200 nm a 1300 nm.

#### 4.2 Emissão e absorção fotoacústica do $SrGa_2O_4: Nd^{3+}$

A emissão luminescente observada para a amostra de  $SrGa_2O_4$  dopada com 1% de íons de  $Nd^{3+}$  na região do visível e infravermelho próximo é mostrada na fig.40. Nesse sistema, o íon de  $Nd^{3+}$  entra na rede substituindo o íon de  $Ga^{3+}$ . Essa amostra foi excitada à temperatura ambiente usando a linha 532 nm do laser de Nd:YAG, que possui emissão contínua, com potência de 50 mW. Como pode ser visto na fig.40 o espectro consiste de quatro bandas fortes de emissão localizadas no intervalo de 580 nm a 930 nm. Seus máximos de intensidade estão situados em 603 nm, 665 nm, 814 nm e 868 nm.

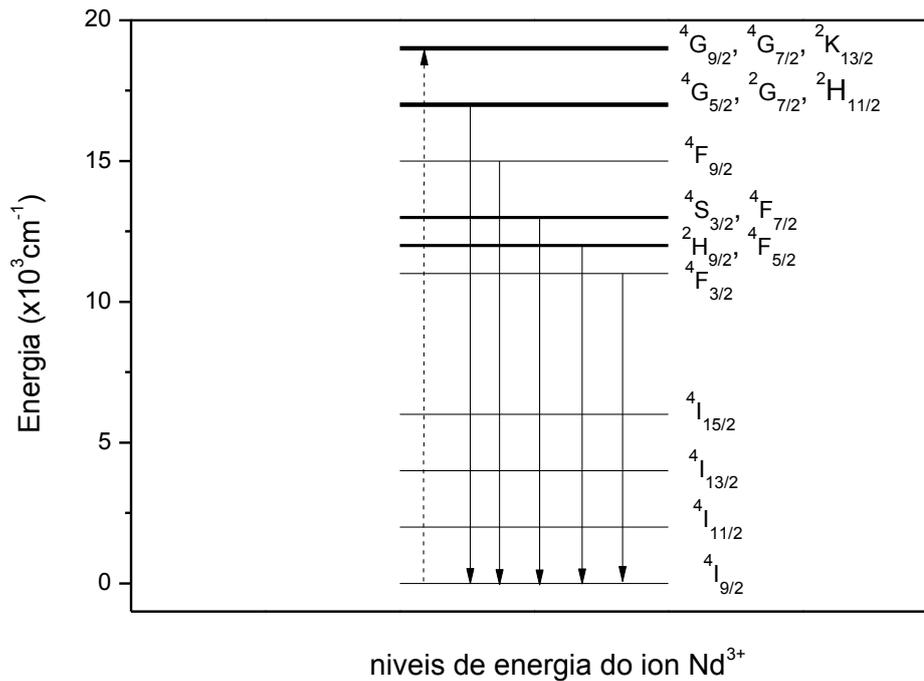
Figura 40: Espectro de emissão do  $SrGa_2O_4: 1\%Nd^{3+}$  no intervalo de 580 a 930nm.



Fonte: A autora, 2016.

O bandas de emissão da fig.40 são típicas de sistemas dopados com o íon  $\text{Nd}^{3+}$  e pode ser explicado através da utilização do diagrama de níveis de energia desse íon, como é visto na fig.41.

Figura 41: Diagrama de níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$ .



Legenda: A linha pontilhada indica a absorção de energia e as linhas cheias a emissão.  
Fonte: A autora, 2016.

Como mencionado, a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  foi excitada com a radiação de 532 nm ( $18796 \text{ cm}^{-1}$ ) do laser de Nd:YAG. Os íons de neodímio no estado fundamental absorvem essa energia sendo excitados para o nível superior  ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$ , como é visto no diagrama da fig.41. Após absorver essa energia, o íon passa por vários processos de relaxação não-radiativa, decaindo até o nível excitado  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2}$  que é populado gerando uma emissão com máximo em 603 nm. Deste modo, a transição correspondente é  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Esse processo de decaimento de energia ocorrerá também para os níveis inferiores.

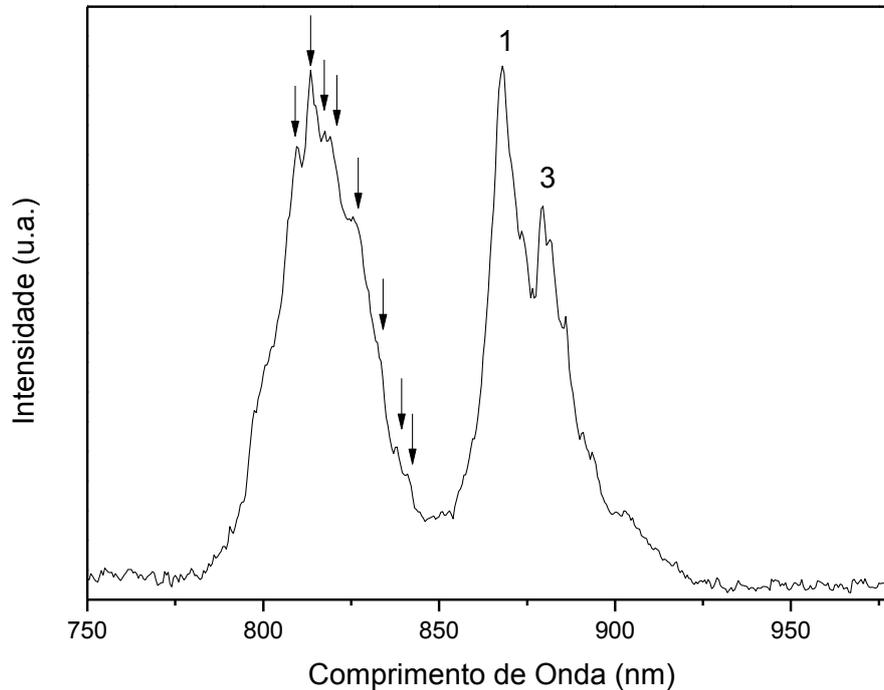
Na região entre 580 nm e 600 nm é observada uma sutil modulação do sinal. Esse efeito é atribuído à utilização do filtro óptico (600-B) que corta emissões abaixo de 600 nm. Deste modo, pode ser que o máximo dessa emissão esteja localizado na região entre 580 nm e 600 nm

e não seja precisamente em 603 nm. A banda localizada na região entre 650 nm e 690 nm, vista na fig.40, com máximo em 665 nm, foi identificada como sendo a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

O não aparecimento da emissão causada pela transição  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  na região de 720 nm a 780 nm está provavelmente relacionada ao fato de que esse nível é pouco populado, devido a um possível decaimento rápido para o nível  ${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ . No espectro da fig.40, também observa-se duas bandas intensas nas regiões de 780 nm a 850 nm e 850 nm a 930 nm, sendo que essas bandas foram respectivamente identificadas como as transições  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Para essas duas bandas, são detalhadas as estruturas finas que são observadas nelas e que são causadas pelo efeito da perturbação do campo cristalino. Assim, na fig.41 colocou-se em destaque a região que abrange essas duas transições eletrônicas.

No caso da banda com máximo centrado em 814 nm, tem-se a soma dos dois estados excitados  ${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ . Isso ocorre devido à grande proximidade entre esses dois níveis, como está indicado no diagrama da fig.41. Para os íons terras raras, a interação do campo cristalino desdobra os estados de energia do íon livre em múltiplos subníveis de momento angular J em níveis de momento J+1/2 para J semi-inteiro. Dessa forma os múltiplos dos níveis  ${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4I_{11/2}$  são esperados para serem divididos em 2, 5 e 6 níveis Stark, respectivamente. Os níveis excitados  ${}^4F_{5/2}$  e  ${}^2H_{9/2}$  são desdobrados em três e cinco subníveis, respectivamente, e o nível fundamental  ${}^4I_{9/2}$  é desdobrado em cinco subníveis. Assim, a combinação dos subníveis dos estados excitados  ${}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$  em relação aos subníveis do estado fundamental  ${}^4I_{9/2}$  possibilita um número grande de combinações para a transição  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , que estão localizadas nas diversas estruturas finas encontradas no espectro visto na fig.42.

Figura 42: Espectro de emissão SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1%Nd<sup>3+</sup>.



Legenda: As setas indicam algumas das possíveis estruturas finas para os níveis ( $^4F_{5/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ ). Na região de 850 nm a 900 nm os números 1 e 3 indicam duas das estruturas finas identificadas para o nível  $^4F_{3/2}$ .

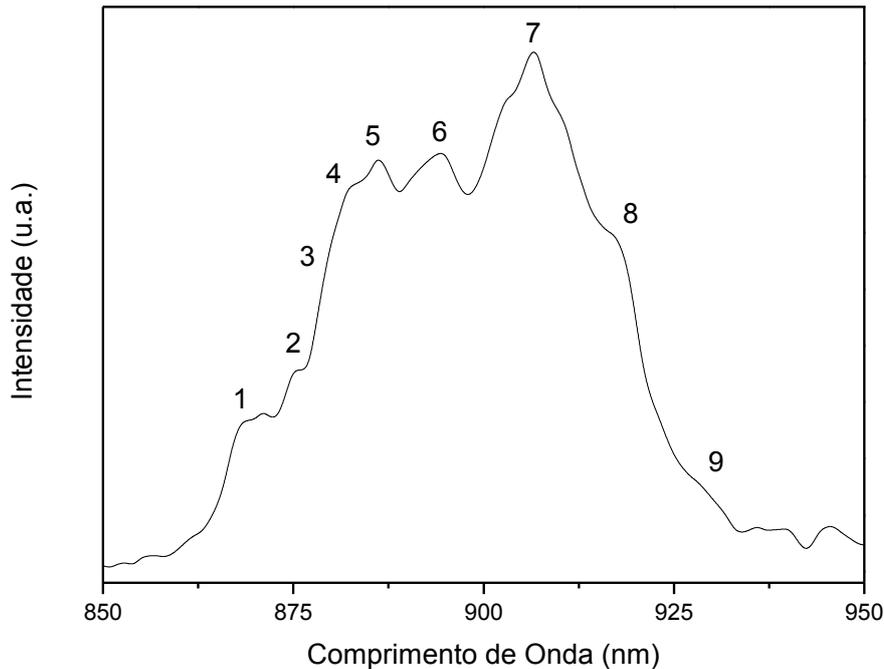
Fonte: A autora, 2016.

Possivelmente as estruturas finas indicadas pelas setas no espectro visto na fig.42 correspondem a uma parte das quinze possibilidades de configurações da transição  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  pois essa transição óptica é uma transição permitida por spin. Essa afirmativa é baseada em dois fatos: primeiramente, a transição óptica  $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  é uma transição proibida por spin, o que a torna mais fraca do que a transição  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . Em segundo lugar, a resolução instrumental não permitiu identificar as transições ópticas representadas pelas subdivisões do estado excitado  $^2H_{9/2}$  para o estado fundamental  $^4I_{9/2}$ , uma vez que essa transição é proibida por spin. Esse último fato também impede a identificação de todas as quinze transições associadas a transição  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  permitida por spin. Devido a essa dificuldade, foi indicada a localização de algumas estruturas finas, sem entrar em maiores detalhes.

Para a transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , observada nas fig. 40 e 42, parte dessa banda está na região de corte da fotomultiplicadora, onde a resposta decai fortemente a partir de 880 nm. Conseqüentemente, foi realizada uma medição de emissão usando um detector de Ge no

infravermelho. A transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  é apresentada na fig.41 e está corrigida para a resposta do detector.

Figura 43: Espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ : 1% de  $\text{Nd}^{3+}$  no intervalo de 850 nm a 950 nm, obtido com o detector de germânio refrigerado.



Legenda: Os números indicam as posições das estruturas finas observadas.  
Fonte: A autora, 2016.

Nesse espectro, estão indicadas algumas linhas finas que associamos aos desdobramentos dos níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$  pelo campo cristalino. No caso da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , temos o nível excitado  ${}^4F_{3/2}$  desdobrado em dois subníveis e, como foi dito anteriormente, o nível fundamental  ${}^4I_{9/2}$  desdobrado em 5 subníveis. Conseqüentemente, as possíveis combinações desses dois níveis levam a um total de dez tipos diferentes de possibilidades de transições  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  com energias ligeiramente diferentes. No espectro da fig.43, foram identificadas nove estruturas finas que, possivelmente, correspondem aos desdobramentos mencionados. A identificação de cada desdobramento da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  pelo campo cristalino foi realizada com base nas posições em comprimento de onda dessa transição nos espectros das fig. 42 e 43, porque a fotomultiplicadora responde muito bem até 880 nm, decaindo fortemente após esse valor o que nos obriga a comparar com o espectro de emissão obtido com o detector de germânio. Assim sendo, as estruturas finas mostradas no espectro da

fig.43 são consequência dessa comparação. Na tab.11 são apresentados os comprimentos de onda, as energias e as diferenças de energia em relação a primeira linha. Deste modo, pode-se montar um diagrama de energia com os subníveis referentes aos níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$ , com suas respectivas transições. Esse diagrama é mostrado na fig.44.

Tabela 12: Posições e energias dos desdobramentos encontradas para a transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .

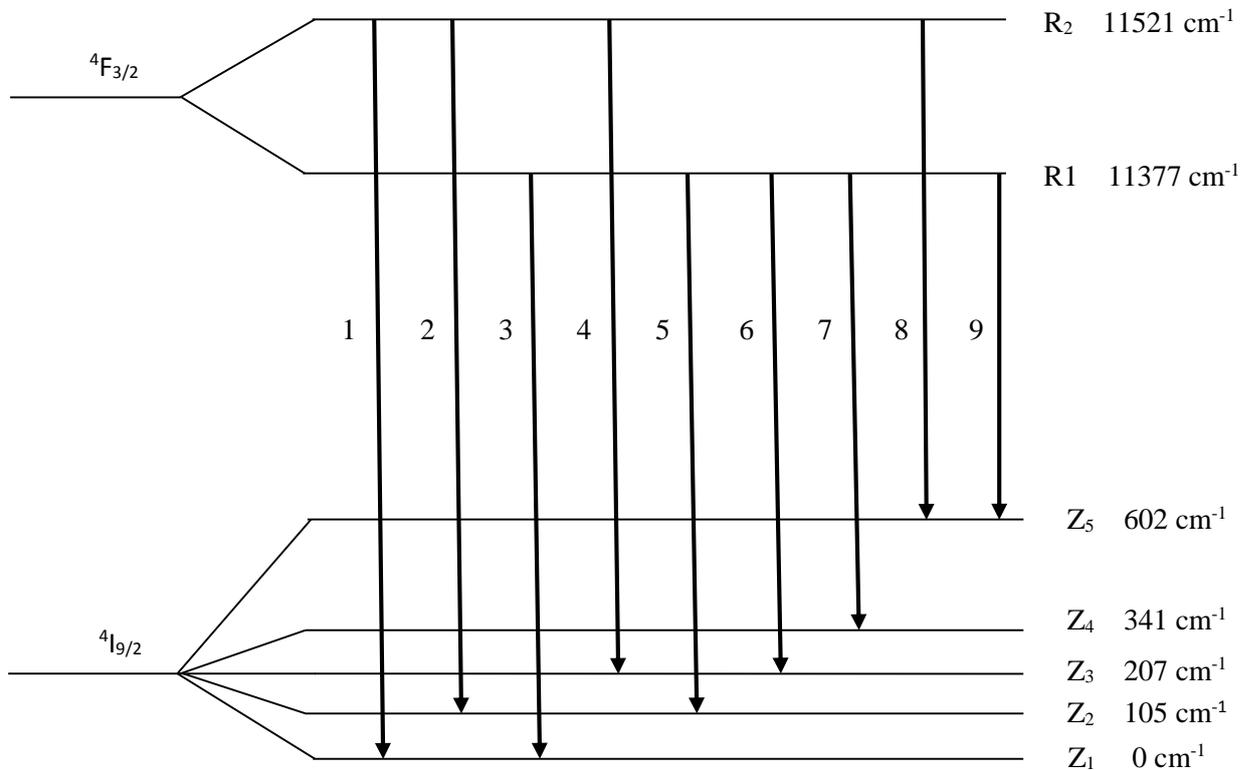
Designação das linhas	$\lambda$ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	Transição <sup>a</sup>
1	868	11521	0	R <sub>2</sub> -Z <sub>1</sub>
2	876	11416	105	R <sub>2</sub> -Z <sub>2</sub>
3	879	11377	144	R <sub>1</sub> -Z <sub>1</sub>
4	884	11312	209	R <sub>2</sub> -Z <sub>3</sub>
5	887	11272	249	R <sub>1</sub> -Z <sub>2</sub>
6	895	11173	343	R <sub>1</sub> -Z <sub>3</sub>
7	906	11036	485	R <sub>1</sub> -Z <sub>4</sub>
8	916	10917	604	R <sub>2</sub> -Z <sub>5</sub>
9	928	10776	742	R <sub>1</sub> -Z <sub>5</sub>

<sup>a</sup> Transições Stark dentro do nível  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

Fonte: A autora, 2016.

As linhas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> correspondem ao desdobramento do nível  ${}^4F_{3/2}$  e as linhas Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub> e Z<sub>5</sub> ao desdobramento do nível  ${}^4I_{9/2}$  pelo campo cristalino do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e são denominadas componentes ou níveis Stark. No diagrama da fig.44, vê-se as indicações das nove transições inter-múltiplas Stark do decaimento do estado excitado  ${}^4F_{3/2}$  para o estado fundamental  ${}^4I_{9/2}$ , identificadas em nossos espectros. Nesse diagrama, percebe-se que a transição R<sub>2</sub>→Z<sub>1</sub> é a transição com maior energia, conseqüentemente localizada no menor comprimento de onda da região da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Logo, considera-se essa transição como sendo o nível de referência  $\Delta E = 0$ . Essa é a razão pela qual os cálculos das diferenças de energia das transições inter-Stark, apresentadas na tab.12, terem sido feitos em relação a posição em energia dessa transição. Além disso, a partir da localização das transições inter-Stark, foi possível determinar o desdobramento dos níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$ , como mostra a fig. 44.

Figura 44: Diagrama de energias da transição eletrônica  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ .



Fonte: A autora, 2016.

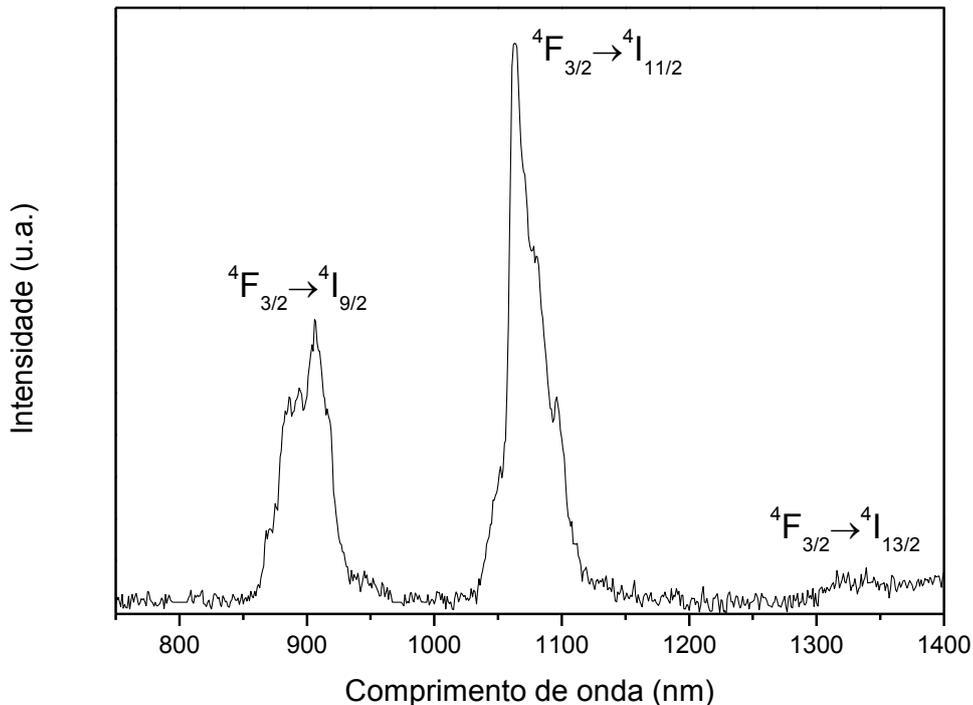
A diferença entre os dois subníveis Stark R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> é de aproximadamente 144 cm<sup>-1</sup>. Este valor é ligeiramente superior ao observado para o Nd<sup>3+</sup> no YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) [SARDAR et al, 2006; MENDOZA et al, 2004; ENDO, 2010) mas está na mesma ordem de grandeza para outros óxidos dopados com Nd<sup>3+</sup> (ROMERO et al, 2001; WALSH et al, 2002; GORDO et al, 2015; PESTRYAKOV et al, 2001; NASH et al, 2009).

Em relação ao desdobramento do nível  ${}^4I_{9/2}$ , observa-se que a diferença entre os níveis Z<sub>1</sub> e Z<sub>5</sub> é aproximadamente 602 cm<sup>-1</sup>, valor inferior ao observado para o YAG:Nd<sup>3+</sup> que é de 850 cm<sup>-1</sup>, mas também compatível com outras redes oxidas dopadas com esse íon trivalente. Os valores obtidos para as diferenças de energia entre os níveis R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> e entre os níveis Z<sub>1</sub> e Z<sub>5</sub> mostram que o campo cristalino agiu de forma diferente sobre os níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$ , ou seja, desdobrou mais o nível  ${}^4F_{3/2}$  e menos o nível  ${}^4I_{9/2}$  quando comparamos com o YAG:Nd<sup>3+</sup>. Esse fenômeno depende muito da influência do campo cristalino da rede e do nível de distorção do sítio ocupado pelo íon de Nd<sup>3+</sup>. No caso do YAG a orientação dos tetraedros de alumínio é 94,2° e 121,6° enquanto que para um tetraedro ideal o valor seria de 109,47° (KÜCK, 2001). No caso da amostra trabalhada, esses ângulos são 109,8° e 120,6° para β-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 109,5°, 118,8° para γ-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Essa deve ser a razão principal para a observação de um comportamento diferente

no desdobramento dos níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{9/2}$ . Como a amostra dopada com íons de neodímio trivalente apresenta duas fases em proporções aproximadamente iguais (55% para a fase  $\beta$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  e 45% para a fase  $\gamma$ - $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ ), deve-se ter um número de desdobramentos inter-Stark maior que o encontrado nos espectros de emissão. Entretanto, como o efeito do campo cristalino é apenas uma perturbação sobre a interação spin-orbita esses níveis das duas fases estariam muito próximos, tornando-se muito difícil de resolver no espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ . Conseqüentemente, os valores obtidos para as separações em energia entre os níveis Stark  $R_1$  e  $R_2$  e as energias Stark  $Z_1$  e  $Z_5$  devem levar em conta o efeito das duas fases.

Todas as transições observadas nos espectros de neodímio possuem uma probabilidade de ocorrência. Esse fato possibilita a compreensão de como a rede e a codopagem interferem na luminescência de um material. Deste modo, para analisar a probabilidade de transição inter-Stark da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , é necessária a utilização de um espectro de emissão no infra-vermelho, em que são visualizadas as transições  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Esse espectro é visto na fig.45.

Figura 45: Espectro de emissão da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  na região do infra-vermelho utilizando detector de germânio.



Fonte: A autora, 2016.

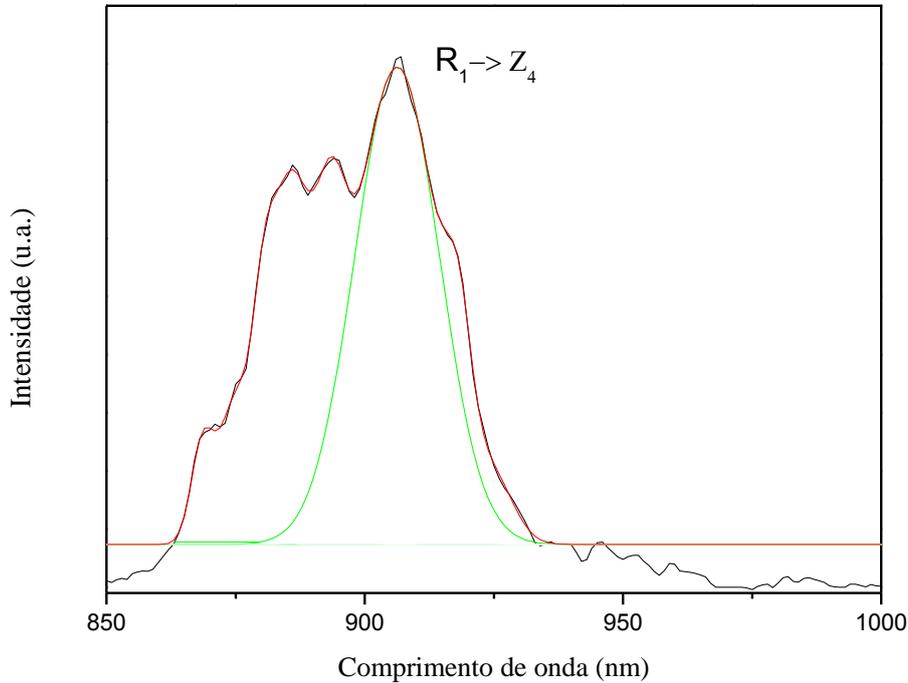
A fig.45 mostra o espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  na região entre 850 nm e 1400 nm obtido com o detector de Ge. Três bandas estão presentes nesse espectro: a primeira está localizada entre 850 nm e 950 nm e foi apresentada na fig.43 correspondendo a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ . As segunda e terceira bandas estão localizadas nas regiões de comprimento de onda entre 1025 nm e 1150 nm e 1300 nm e 1400 nm, sendo associadas às transições  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  e  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , respectivamente. Pode-se observar que a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  é a mais intensa enquanto que a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  é a mais fraca do espectro. Por questões instrumentais a banda  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  não pode ser medida, devido a limitação do detector, visto que ela deve ser encontrada na região de 1800 nm a 2000 nm. Entretanto, a sua contribuição energética é geralmente inferior a 0,5% (KÜCK, 2001). Por outro lado, a banda mais intensa apresenta um resíduo de luz direta em torno de 1064 nm, apesar da tentativa de minimizar o efeito com o deslocamento da fase do sinal.

Utilizando-se o espectro apresentado na fig.45 e sabendo a localização de cada transição inter-Stark, é possível calcular a probabilidade radiativa de ocorrência da transição inter-Stark mais intensa, observada para a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ . Para o espectro da fig.45, percebe-se que a transição  $\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_4$  possui a maior intensidade em energia. Assim pode-se calcular a probabilidade radiativa dessa transição ocorrer através da expressão (23) (SARDAR et al, 2006):

$$A(\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_4) = (1 + e^{-\Delta/kT}) \beta(\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_4) \cdot \beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}) \tau({}^4\text{F}_{3/2})^{-1} \quad (23)$$

Na expressão (23) o parâmetro  $\Delta$  representa a diferença em energia entre os subníveis Stark  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  do nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$ ,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\tau({}^4\text{F}_{3/2})$  é o tempo de vida radiativo do estado  ${}^4\text{F}_{3/2}$ ,  $\beta(\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_4)$  representa a razão da área da ramificação correspondendo a transição inter-Stark  $\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_4$  pela soma das áreas de todas as transições inter-Stark identificadas na banda  ${}^4\text{F}_{3/2}$ . Esse valor foi obtido dividindo a área compreendida pela gaussiana da transição  $\text{R}_1 \rightarrow \text{Z}_4$ , mostrada na fig.46, pela área total da banda  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ . Já o fator  $\beta({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})$  corresponde a razão da área total da transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  pelas soma das áreas  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ . O valor experimental para o tempo de vida da transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  foi medido pela técnica de deslocamento de fase e é igual a 260  $\mu\text{s}$ . Utilizando-se o valor do tempo de vida e dos outros parâmetros vistos na expressão (23), obtém-se o valor de 1110  $\text{s}^{-1}$ . Os valores obtidos são da mesma ordem de grandeza, para essa transição, observada em outros óxidos dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ . A tab.13 resume os valores obtidos.

Figura 46: Espectro de emissão da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  na região do infra-vermelho utilizando detector de germânio.



Fonte: A autora, 2016.

Tabela 13: Parâmetros do  $\text{Nd}^{3+}$  na rede do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ .

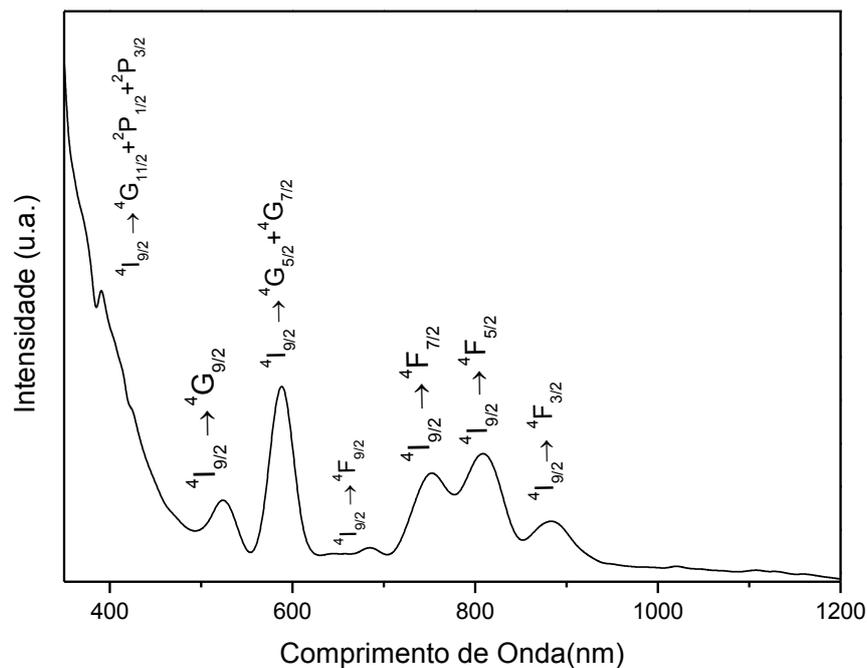
Razão de ramificação $\beta(^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2})$	Tempo de vida radiativo $\tau(\mu\text{s})$	Probabilidade de Transição $A(\text{s}^{-1})$
0,54	260	1110

Fonte: A autora, 2016.

Em seguida, foram realizadas medidas fotoacústicas com a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$ . O espectro de absorção fotoacústica dessa amostra é mostrado na fig.47. Esse espectro apresenta diferentes bandas de absorção a partir do estado fundamental  $^4I_{9/2}$  para diferentes estados excitados. Devido ao efeito de blindagem da camada eletrônica  $4f^3$  pela camada  $5s^25p^6$  do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , as transições ópticas presentes no espectro de absorção fotoacústica desse íon na rede do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  são pouco afetadas pelo campo cristalino da rede e, deste modo, elas sofrem deslocamentos muito pequenos em relação as posições dos comprimentos de onda vistos no espectro de emissão para as mesmas transições. O espectro fotoacústico do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$  apresentado na fig.44 foi obtido com diferentes resoluções, conforme a região medida: nas regiões de 350 nm a 430 nm e 700 nm a 1200 nm a resolução

espectral foi de 5 nm enquanto que na região de 430 nm a 700 nm a resolução espectral foi de 10 nm. Isto difere das medidas de emissão luminescente que foram obtidas com uma resolução aproximada de 1 nm. Apesar da resolução ser menor no espectro fotoacústico, é possível ver uma sutil diferença nas posições das mesmas transições observadas tanto nos espectros de emissão luminescente quanto no espectro de absorção fotoacústica. No espectro de absorção fotoacústica foram identificadas sete bandas de absorção, como pode ser visto na fig.47. Essas bandas possuem baricentros localizados em 520 nm, 590 nm, 660 nm, 750 nm, 810 nm, 890 nm. Deste modo, todas as bandas encontradas no espectro de absorção fotoacústica, visto na fig.47, foram correlacionadas às transições ópticas características do  $\text{Nd}^{3+}$ .

Figura 47: Espectro de absorção fotoacústica do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$ .



Fonte: A autora, 2016.

Na posição de 890 nm atribuímos a essa banda a transição  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ , para a região com baricentro localizado em 810 nm foi atribuída a transição  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ , em 750 nm  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ , para 660 nm  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ , para a região com baricentro em 590 nm  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^4\text{G}_{7/2}$ , em 520 nm temos a transição  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$  e na região de 350 nm a 450 nm a transição  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2} + {}^2\text{P}_{1/2} + {}^2\text{P}_{3/2}$ . A identificação das transições foi atribuída com base no espectro dos lantanídeos conforme é esquematizado por Dieke e Crosswhite. A partir do espectro da fig.47 pode-se

correlacionar as medidas de fotoacústica e de luminescência apresentada na fig.40. A tab.14 é apresentada de forma a resumir as transições identificadas para os dois espectros. Observa-se que o espectro de absorção fotoacústica está ligeiramente deslocado para altas energias quando comparamos as mesmas transições presentes na absorção e na emissão. Esse pequeno deslocamento médio, de aproximadamente  $140 \text{ cm}^{-1}$ , pode ser explicado pela blindagem que o íon terra rara tem na última camada eletrônica. Se considerarmos esse deslocamento médio a emissão observada em 603 nm e atribuída a transição  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2} + {}^2\text{H}_{11/2}$  estará localizada em 596 nm.

Tabela 14: Comparação entre as transições observadas no espectro de emissão e no espectro de absorção da amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+}$ .

Espectro de emissão (figura 40)		Espectro de absorção (figura 47)	
$\lambda$ (nm)	Transição	$\lambda$ (nm)	Transição
----	$\text{NO}^a$	350 - 450	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2} + {}^2\text{P}_{1/2} + {}^2\text{P}_{3/2}$
----	$\text{NO}^a$	520	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$
603 (596) <sup>b</sup>	${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2} + {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	590	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2} + {}^2\text{H}_{11/2}$
665	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	660	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$
720 - 780	${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	750	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$
814	${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	810	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$
868	${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	890	${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$

<sup>a</sup> não observada

<sup>b</sup> considerando correção no espectro de emissão.

Fonte: A autora, 2016.

### 4.3 Emissão e absorção fotoacústica do $\text{Sr}(\text{Ga}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Nd}_y)_2\text{O}_4$

Amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  codopadas com íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  foram medidas pelas técnicas de espectroscopia óptica e fotoacústica. As medidas de emissão da luminescência foram realizadas no laboratório de luminescência da UERJ, tendo como fonte de excitação um laser de estado sólido de Nd:YAG. A linha que excitou as amostras possui o comprimento de onda de 532 nm ( $18797 \text{ cm}^{-1}$ ). As concentrações das amostras são mostradas na tab.15. As concentrações foram escolhidas de modo a fixar-se a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  em 1% e variando a concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  em (0,1%; 0,5%; 1% e 2%) e também pela fixação do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  em 1% e variando a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  nas proporções de (0,1%; 0,5%; 1% e 2%). Os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram fixados na codopagem em 1% tendo em vista que na literatura (ÖZEN, 2000; YI et al, 2010; MALYREVICH et al, 2005; BYKOV et al, 2006) é observada uma eficiência quântica da luminescência para a dopagem de 1% tanto para o  $\text{Nd}^{3+}$  quanto para o  $\text{Cr}^{3+}$ . Deste modo, as variações de (0,1%; 0,5%; 1% e 2%) do codopante serão analisadas de modo a

identificar como essas proporções irão afetar a luminescência das amostras, quando codopadas com os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Tabela 15: Concentrações dos dopantes nas amostras codopadas de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ .

Amostra	Composição	Concentração de Neodímio (mol%)	Concentração de Cromo (mol%)
A	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,978}\text{Nd}_{0,02}\text{Cr}_{0,002})\text{O}_4$	1	0,1
B	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,97}\text{Nd}_{0,02}\text{Cr}_{0,01})\text{O}_4$	1	0,5
C	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,96}\text{Nd}_{0,02}\text{Cr}_{0,02})\text{O}_4$	1	1
D	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,94}\text{Nd}_{0,02}\text{Cr}_{0,04})\text{O}_4$	1	2
E	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,978}\text{Nd}_{0,002}\text{Cr}_{0,02})\text{O}_4$	0,1	1
F	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,97}\text{Nd}_{0,01}\text{Cr}_{0,02})\text{O}_4$	0,5	1
G	$\text{Sr}(\text{Ga}_{1,94}\text{Nd}_{0,04}\text{Cr}_{0,02})\text{O}_4$	2	1

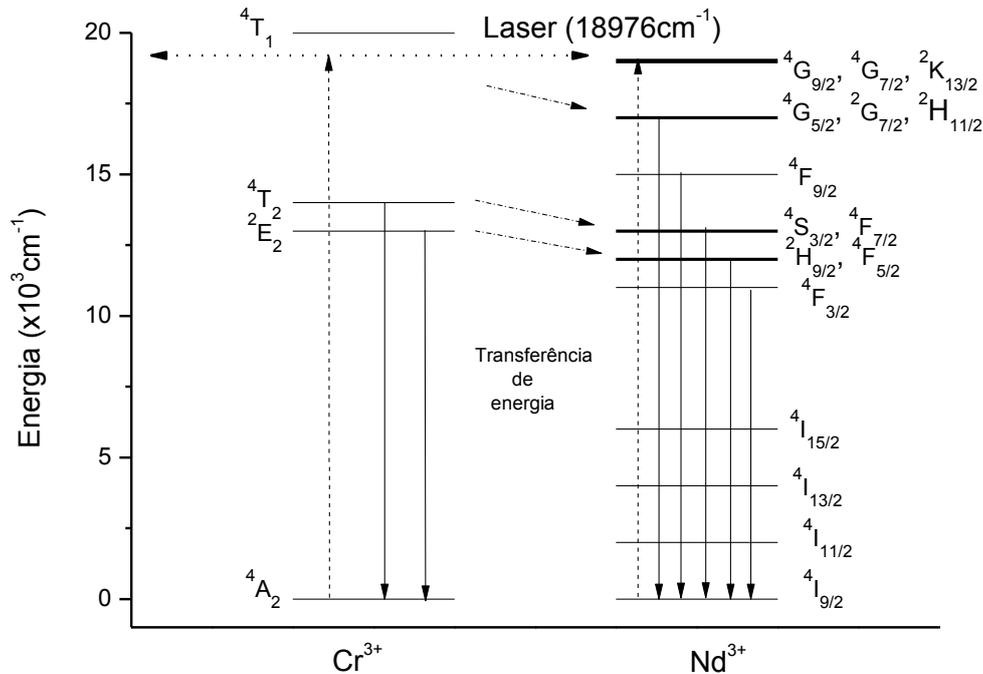
Fonte: A autora, 2016.

Quando uma amostra codopada é excitada por uma fonte de energia, os íons dopantes passam por um processo de transferência de energia. Esse processo irá ocorrer no sentido dos íons doadores, que neste caso, são os íons de  $\text{Cr}^{3+}$ , para os íons aceitadores, que nesse trabalho refere-se ao íon de  $\text{Nd}^{3+}$ . Esse caminho de transferência, dos íons doadores para os íons aceitadores foi escolhido por conhecermos da literatura (ÖZEN, 2000; ÖZEN et al, 2000; MALYRECICH et al, 2005; BYKOV, 2006) que os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  quando transferem sua energia para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , nos espectros de emissão são observadas bandas nas regiões de altas energias.

O diagrama observado na fig.48 descreve o processo de transferência de energia não-radiativa do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  para o íon de  $\text{Nd}^{3+}$  em uma amostra codopada. Primeiramente, temos o íon de  $\text{Cr}^{3+}$  sendo excitado para o estado  $^4\text{T}_1$ . Em seguida, ocorre o processo de relaxação do íon doador, que passará, em seguida, por processos de decaimento não-radiativo. Este processo é controlado pela interação entre o íon doador e o sólido. Portanto, as vibrações na rede são estimuladas durante a relaxação do íon que ocasiona o decaimento para menores energias via processos não-radiativos. No espectro de emissão desse íon é observada uma banda referente a transição  $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$  e uma linha estreita referente a transição  $^2\text{E}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ , como foi visto no tópico 4.1 desse capítulo. Concomitantemente, ocorre uma interação direta entre o íon de  $\text{Cr}^{3+}$  e o íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , ocasionando o processo de transferência de energia. Nesse processo está envolvida a

transferência de energia ressonante que acontece quando o doador emite uma radiação (fóton) que é absorvida pelo aceitador.

Fig. 48: Diagrama de energia referente a transferência de energia do  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ .

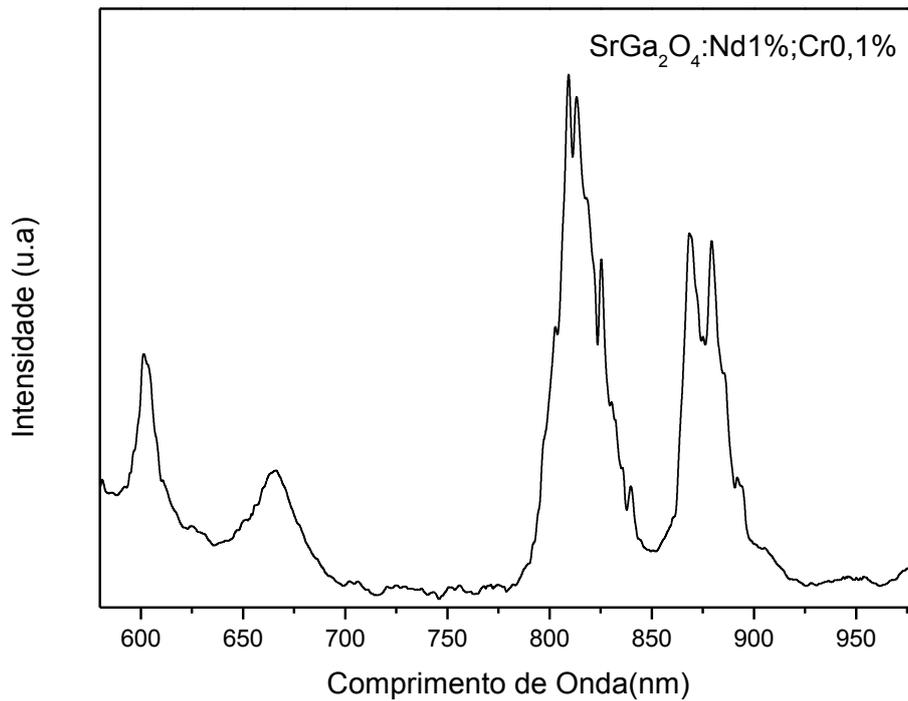


Fonte: A autora, 2016.

Esse processo de transferência de energia torna-se mais eficiente com o aumento da concentração do íon dopante (ÖZEN, 2000; YI et al, 2010). No diagrama de energia, observa-se que, ao excitar o íon de  $\text{Cr}^{3+}$  até a proximidade do nível  $^4T_1$ , ocorre a transferência de energia ressonante para o nível ( $^4G_{5/2}$ ,  $^2G_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ) do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , que por sua vez passa por processos de decaimento não-radiativos excitando os níveis de menores energias sendo estes populados. É observado também que no processo de relaxação do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  do nível  $^4T_1$  para o nível  $^4T_2$  também ocorre a transferência de energia ressonante do estado  $^4T_2$  do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  para o estado ( $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ) do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , ocasionando um gap maior de energia para esse estado. Esse acontecimento será constatado nos espectros codopados, A mesma situação ocorre do estado  $^2E_2$  do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  para o nível ( $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ) do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ . Ou seja, é observado um bombeamento em cadeia dos níveis de energia do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Na fig.49, é mostrado o espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4:1\%\text{Nd}^{3+};0,1\%\text{Cr}^{3+}$ . Esse espectro foi medido na região de 580 nm a 980 nm. Esse intervalo levou em consideração a resolução instrumental, que devido à limitação da fotomultiplicadora, somente nos possibilitou a aquisição de espectros nessa região.

Figura 49: Espectro de emissão do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com 1% de  $\text{Nd}^{3+}$  e 0,1% de  $\text{Cr}^{3+}$ .



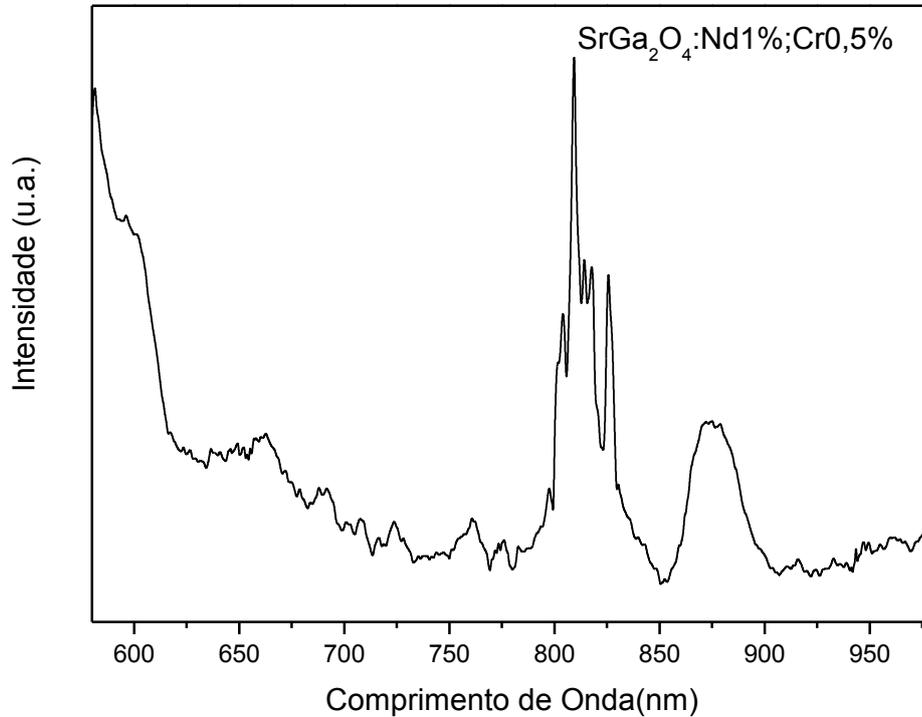
Fonte: A autora, 2016.

Na fig.49, tem-se o espectro da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopada com 1% de  $\text{Nd}^{3+}$  e 0,1% de  $\text{Cr}^{3+}$ . Nesse espectro são observadas quatro bandas características do íon de neodímio, como foi visto na fig.40. Diferentemente do espectro mostrado na fig.40, para o espectro co-dopado, tem-se uma visível contribuição da banda larga do íon de cromo, manifestando principalmente na região de 580 nm a 700 nm, o que evidência da transferência de energia dos íons de cromo para os íons de neodímio. As transições que foram identificadas no espectro da fig.40, continuam sendo vistas no espectro 49. Deste modo, para a região de 580 nm a 625 nm é atribuída a transição  ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2} + {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ; na região de 650 nm a 690 nm a transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ; na região de 780 nm a 850 nm a transição  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  e na região de 850 nm a 930 nm a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ . Percebe-se também nesse espectro que a banda localizada

na região de 850 a 930 nm teve uma diminuição na intensidade quando comparado com o espectro do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1% Nd, mostrado na fig.40. Esse fato pode ser relacionado a presença de íons de Cr<sup>4+</sup> nas amostras dopadas e codopadas, isso porque o íon de Cr<sup>4+</sup> possui absorção na região de 900 nm (PISARKA, 2008; BOVERO et al, 2005; ÖZEN et al, 2000; ANINO et al, 1997; WISNIEWSKI; KOEPKE, 2002). Deste modo, pode-se perceber que a transferência de energia dos íons de Cr<sup>3+</sup> para os íons de Nd<sup>3+</sup> e a presença de íons de Cr<sup>4+</sup> não manifestou uma grande mudança no espectro, na região de 580 a 980 nm, quando dopado com 1% de Nd e 0,1% de Cr.

Aumentando a concentração de Cr<sup>3+</sup> para 0,5% e mantendo constante em 1% a concentração de Nd<sup>3+</sup> na codopagem do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obteve-se o espectro que é visto na fig.50. Nesse espectro observa-se que na região de 580 nm a 700 nm há uma forte influência do efeito da transferência de energia dos íons de Cr<sup>3+</sup> para os de Nd<sup>3+</sup>. O efeito da banda larga do Cr<sup>3+</sup> ocasiona a superposição das transições características do Cr<sup>3+</sup> com as transições do Nd<sup>3+</sup>, a  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e também com a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Observa-se também a diminuição das bandas referentes as transições  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Atribuiu-se essa situação ao fato das amostras dopadas com íons de Cr<sup>3+</sup> terem formado íons de Cr<sup>4+</sup> no processo de substituição pelo íon da rede. E, pela literatura, é relatada a forte absorção dos íons de Cr<sup>4+</sup> na região de 900 nm. É observado também nesse espectro que, em relação a intensidade integrada das bandas, houve uma diminuição maior da banda localizada na região de 850 nm a 930 nm do que na região de 780 nm a 850 nm. Isso se deve ao fato de que no processo de transferência de energia o nível  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  obter um gap maior do que o nível  ${}^4F_{3/2}$ .

Figura 50: Espectro de emissão do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1% de Nd<sup>3+</sup> e 0,5% de Cr<sup>3+</sup>.

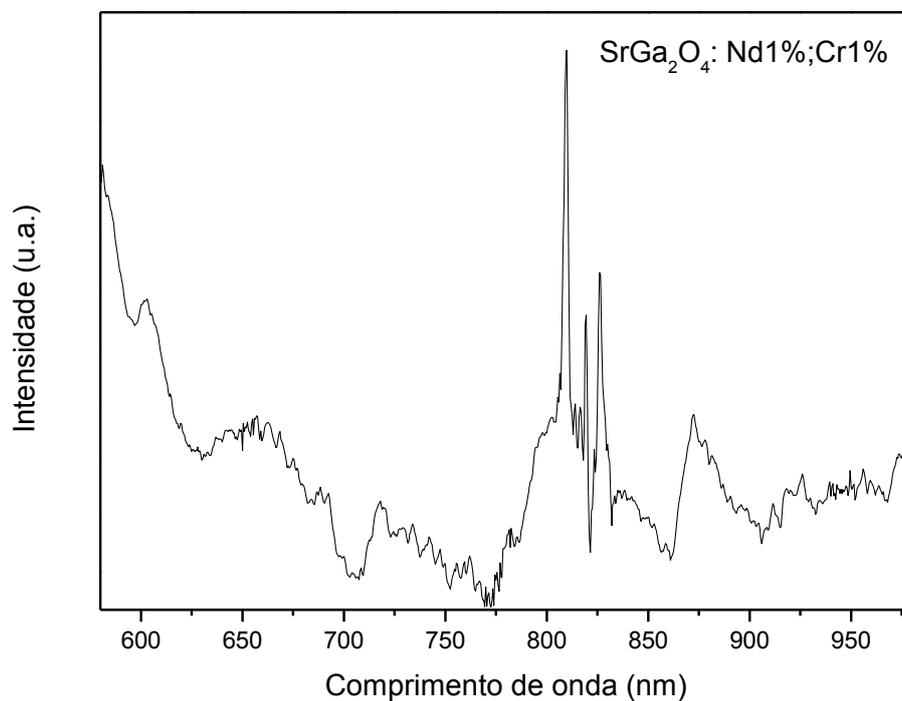


Fonte: A autora, 2016.

O espectro de emissão da amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> codopado com 1% de Nd e 1% de Cr é mostrado na fig.51. Nesse espectro, pode-se identificar quatro regiões que sofreram modificações pela ação da codopagem e pelo aumento da concentração dos íons dopantes. De início, temos a região de 580 nm a 700 nm, que mostra um alargamento da banda devido à contribuição do Cr<sup>3+</sup>, de modo a camuflar as transições  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . É importante mencionar que a contração da banda larga do íon de Cr<sup>3+</sup> se estende para altas energias como é observado em outros materiais (MALYAREVICH et al, 2005; YAMAGA et al, 2012; HONG et al, 2005). Para a região de 700 nm a 770 nm percebe-se que a transferência de energia possibilitou o aparecimento da transição  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  do íon de Nd<sup>3+</sup>. Essa transição era prevista de acordo com o diagrama de níveis de energia apresentado na fig.48, devido à transferência de energia do Cr<sup>3+</sup> para o Nd<sup>3+</sup>. Na região de 780 nm a 850 nm vê-se que com o aumento da concentração de cromo houve uma diminuição da banda, porém menor que a diminuição da banda na região de 850 nm a 930 nm. Esse fato pode ser explicado através de duas possibilidades: (i) A formação de Cr<sup>4+</sup> nas amostras dopadas do cromo gerou uma absorção

de energia nessas regiões, causando um decaimento na luminescência da amostra codopada. (ii) A transferência de energia do  $\text{Cr}^{3+}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$ , como é observado no diagrama da figura 46, contribui mais fortemente em energia para o nível  ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$  do que para o nível  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ , circunstância que também explica a preservação da luminescência nessas regiões para essa dopagem.

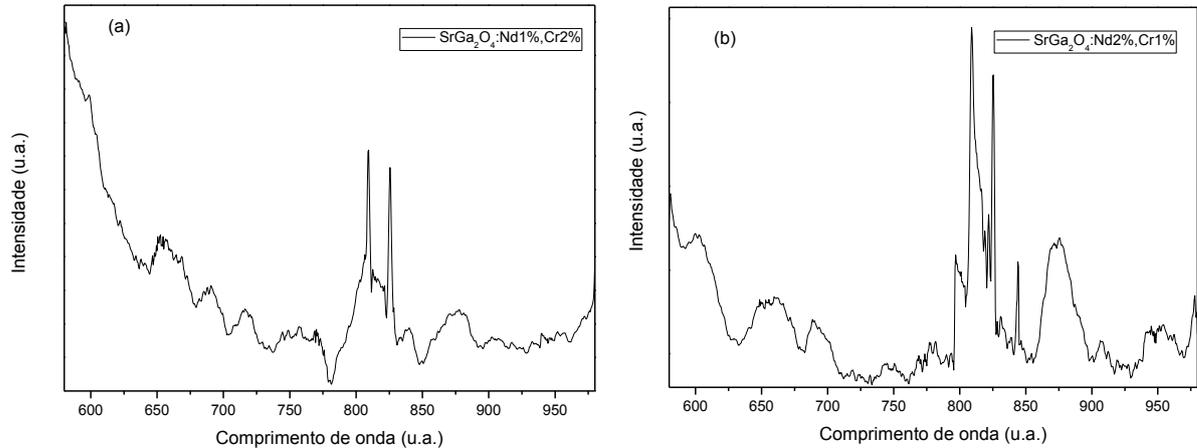
Figura 51: Espectro de emissão da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ : 1%  $\text{Nd}^{3+}$  e 1% de  $\text{Cr}^{3+}$ .



Fonte: A autora, 2016.

A influência do aumento da concentração dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  no processo de codopagem da amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  é vista na fig.52.

Figura 52: Espectro de emissão da amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> codopada.



Legenda: (a) 1% Nd<sup>3+</sup> e 2% de Cr<sup>3+</sup> e (b) 2% de Nd<sup>3+</sup> e 1% de Cr<sup>3+</sup>.

Fonte: A autora, 2016.

Na fig.52-a, temos o espectro de emissão da amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> co-dopada com 1% de Nd<sup>3+</sup> e 2% de Cr<sup>3+</sup>. Nele vê-se que a banda larga na região de 580 a 700 nm aumentou devido ao aumento da dopagem com Cr<sup>3+</sup>. Esse aumento na concentração de cromo possibilitou uma maior transferência de energia para o nível  $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2} + ^2H_{11/2}$  ocasionando um maior gap de energia para esse nível. Ainda nesse espectro, também é possível identificar na região de 700 nm a 750 nm a transição  $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , mesmo observando-se que existe uma fraca sobreposição devido a contribuição do Cr<sup>3+</sup>.

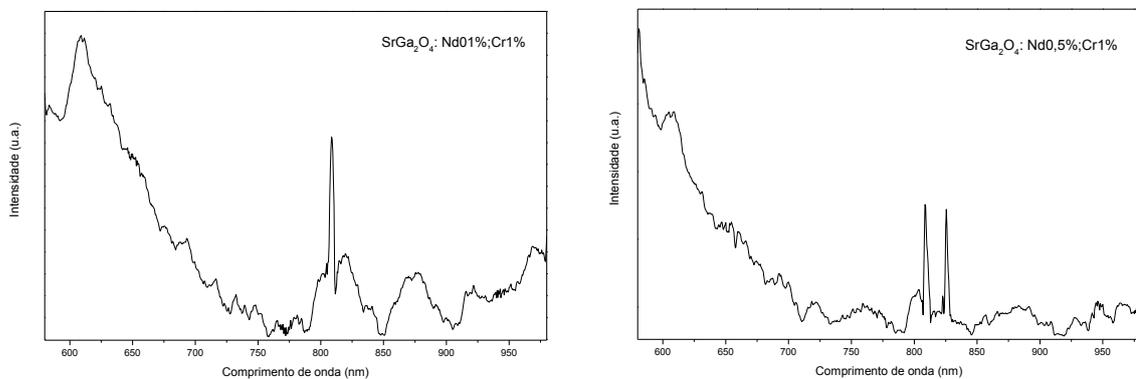
A banda nas regiões de 780 nm a 850 nm e de 850 nm a 930 nm diminuíram mais com a concentração de 2% de cromo. Isso significa que, essa dopagem é a que mais afeta a luminescência nas regiões de 780 nm a 930 nm.

No espectro mostrado na fig. b vê-se que a transição  $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  fica muito fraca e em comparação ao espectro da fig. 50-a, as bandas nas regiões de 780 nm a 850 nm e de 850 nm a 930 nm aumentaram um pouco a intensidade.

Em suma, nos espectros analisados anteriormente, foi constatado que a dopagem com íons de cromo tem uma forte influência no espectro de emissão, de acordo com a concentração desse íon nas amostras. Nas amostras foram observadas três situações: (i) Camuflagem da transição  $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e da transição  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e um aumento da emissão nessa região. Essa influência deve se estender para baixas energias, como mostram os artigos (YAMAGA et al, 2012; HONG et al, 2005; VERGARA et al, 1992). (ii) Aparecimento da transição  $^4F_{5/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , devido à transferência de energia. Essa transição não foi observada na amostra de SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado com 1% de íons de Nd<sup>3+</sup>; (iii) Diminuição da intensidade das

bandas relacionadas às transições  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Na observação dos espectros mostrados anteriormente pode-se concluir que na dopagem de 1% de  $Nd^{3+}$  e 0,1% de  $Cr^{3+}$  é a concentração que menos afeta essas transições, ou seja quanto mais baixa for a concentração de cromo menos íons de  $Cr^{4+}$  irão afetar a emissão nas regiões de 770 nm a 930 nm. Nesse trabalho, foram também obtidos espectros de emissão da amostra  $SrGa_2O_4$  em que foi mantido fixo em 1% a concentração de cromo e variou-se as concentrações de neodímio em 0,1% e 0,5%. Esses espectros são apresentados na fig.53.

Figura 53: Espectro de emissão da amostra de  $SrGa_2O_4$  codopada.



Legenda: (a) 0,1% de  $Nd^{3+}$  e 1% de  $Cr^{3+}$ ; (b) 0,5% de  $Nd^{3+}$  e 1% de  $Cr^{3+}$ .

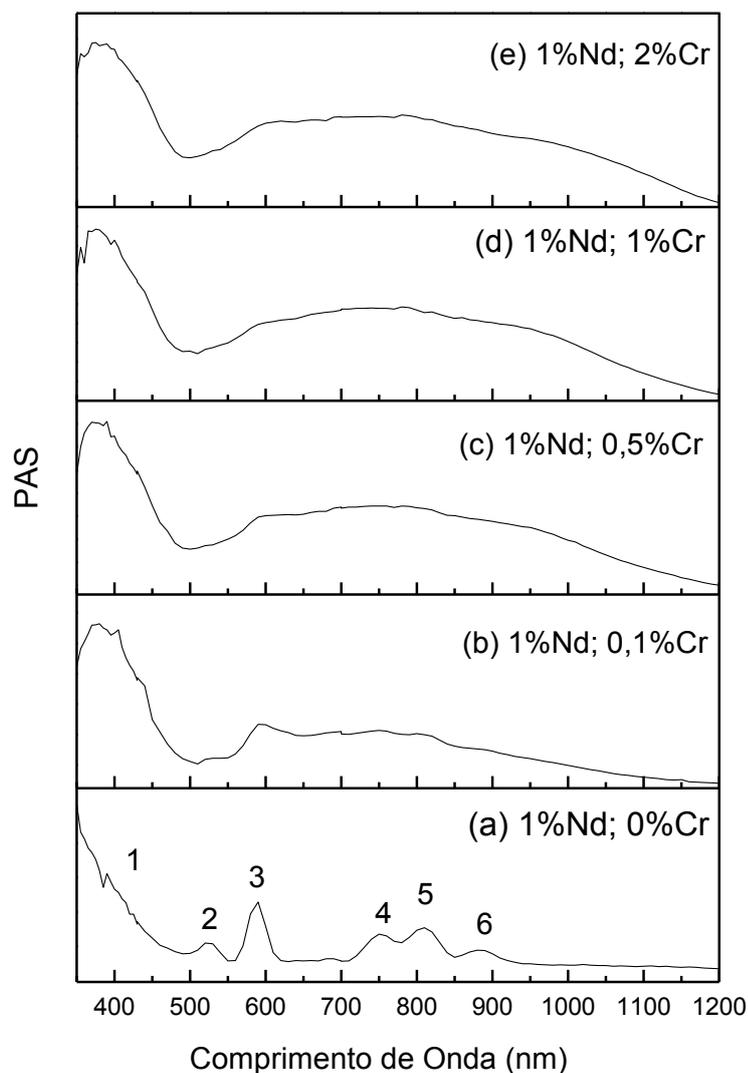
Fonte: A autora, 2016.

Comparando os espectros da fig.53-a e fig.53-b, observa-se que a amostra de  $SrGa_2O_4$  codopada com 0,1% de Nd e 1% de Cr, manifestou maior emissão na região de 580 nm a 700 nm, fato que mostra que a transferência de energia é mais eficiente quanto menor for a codopagem com neodímio. Em compensação, nas regiões de 770 a 930 nm, as emissões foram muito afetadas devido ao fato dos íons de  $Cr^{4+}$  absorverem nessa região.

Na fig.54 e 55 visualizamos os espectros de absorção fotoacústica. Nesta figura, os espectros foram dispostos de forma a ser observada a modificação do espectro de acordo com a codopagem com cromo e neodímio. Na fig.54-a é mostrado o espectro de absorção fotoacústica da amostra de  $SrGa_2O_4$  dopado com 1% de  $Nd^{3+}$ . Nesse espectro observam-se sete bandas de absorção que foram numeradas de números 1 a 7. Cada número refere-se a uma transição identificada. Assim, para o número 1 foi atribuída a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2} + {}^4P_{1/2} + {}^2P_{3/2}$  (350 nm – 450 nm), para o número 2 a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2} + {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2}$  (395 nm), para o número 3 identificamos como sendo a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2}$  (525 nm); o número 4 a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$  (585 nm); o número 5 a transição  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + S_{3/2}$  (752

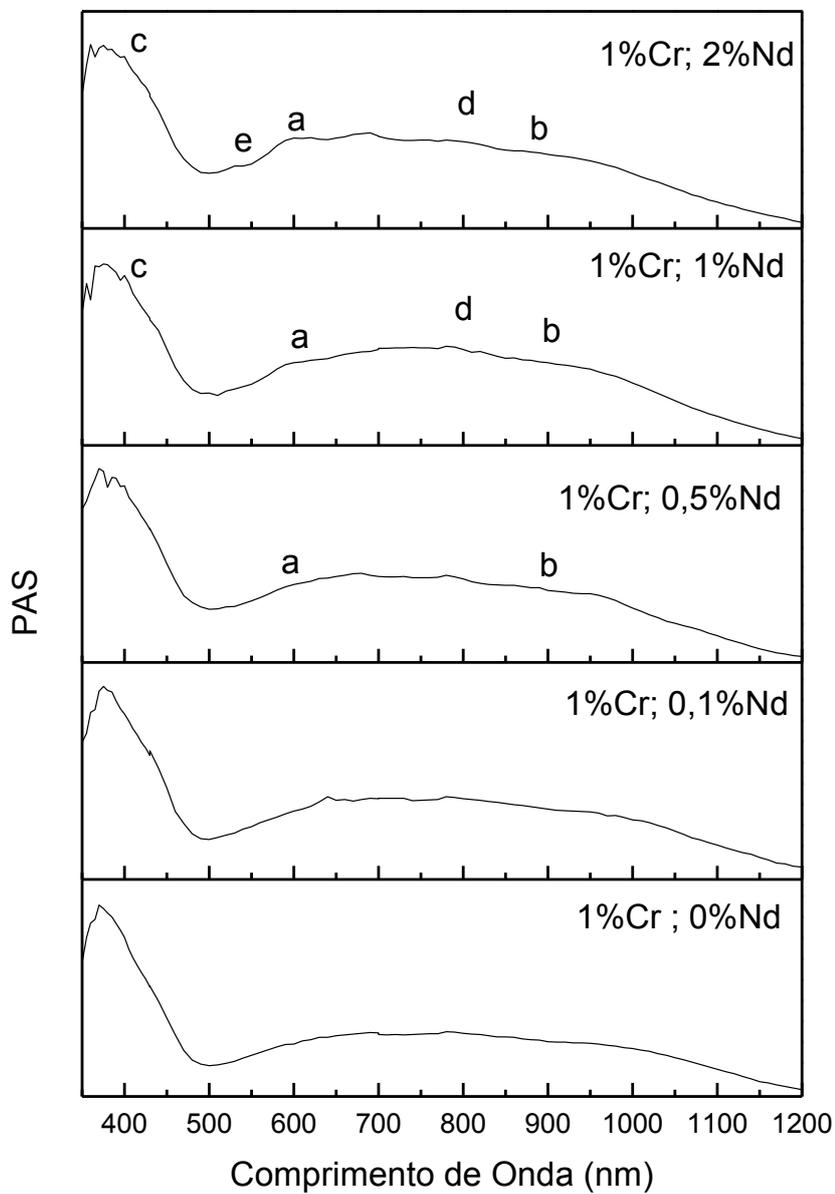
nm); para o número 6 a transição  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$  (808 nm) e para o número 7 tem-se a transição  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$  (885 nm). Nos espectros de absorção para as amostras codopadas vistos na figura 54, percebe-se que ao fixarmos a concentração de  $Nd^{3+}$  e aumentarmos a concentração de  $Cr^{3+}$ , as bandas características do espectro de absorção do neodímio estão sendo encobertas por uma banda larga. Essa banda larga é atribuída aos íons de  $Cr^{3+}$  e aos íons de  $Cr^{4+}$ , como mencionado na seção 4.1. A existência dessa banda larga vai tornando imperceptível as absorções características dos íons de  $Nd^{3+}$ , conforme a concentração de íons de  $Cr^{3+}$  e  $Cr^{4+}$  aumenta.

Figura 54: Espectros de absorção fotoacústica (PAS) da amostra  $SrGa_2O_4$  dopada com 1%Nd; 1%Nd, 0,1%Cr; 1%Nd, 0,5%Cr; 1%Nd, 1%Cr; 1%Nd, 2%Cr.



Para a fig.55, tem-se o espectro de absorção fotoacústica da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopada com 1% de  $\text{Cr}^{3+}$  e das amostras codopadas. O espectro de absorção fotoacústica do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4: 1\%\text{Cr}^{3+}$  se estende da região de 350 nm até a região de 1200 nm, e, como discutido anteriormente (seção 4.1), apresenta bandas de absorção dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$  na amostra. Essa característica se reproduziu em todos os espectros codopados, como é observado na figura 55. Verificou-se que, para a concentração de 0,1% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  na amostra codopada as absorções característica do  $\text{Nd}^{3+}$  não são observadas. Entretanto, conforme é aumentado a concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , verifica-se a existência de pequenas elevações no espectro de absorção fotoacústico e que estão nas regiões das absorções do  $\text{Nd}^{3+}$ . No caso da amostra codopada com 0,5% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , observa-se duas ondulações localizadas em (a) 590 nm e (b) em 885 nm correspondendo as transições do nível  $^4\text{I}_{9/2}$  para os níveis  $^4\text{F}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2}$ , respectivamente. No caso da amostra codopada com 1% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , duas outras elevações aparecem em (c) 395 nm e (d) 815 nm e identificadas, respectivamente, com as transições  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$  e  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ . Finalmente, quando a amostra codopada possui 2% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  começa-se a observar a transição  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2} + ^2\text{H}_{11/2}$ , localizada em (e) 525 nm.

Figura 55: Espectros de absorção fotoacústica (PAS) da amostra SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopada com 1%Cr; 1%Cr, 0,1%Nd; 1%Cr, 0,5%Nd; 1%Cr, 1%Nd; 1%Cr, 2%Nd.



Fonte: A autora, 2016.

## CONCLUSÕES

A caracterização estrutural das amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopadas e codopadas com íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  realizadas através das medidas obtidas pelas técnicas de DRX e MEV nos possibilitou identificar as fases formadas. Os dados obtidos pela técnica de difração de raios-X relativo à caracterização estrutural da amostra  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com 1% de íons de  $\text{Cr}^{3+}$ , permitiu concluir que esta possui somente uma única fase,  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ . Nas amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopadas com 1% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e nas amostras codopadas com íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  foram identificadas duas fases,  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ . Com a utilização dos difratogramas foi feita os cálculos pelo Método de Refinamento de Rietveld que nos forneceu os parâmetros da célula cristalina, confirmado a concordância dos parâmetros da matriz  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  com as fases  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ . As medidas obtidas pelo MEV confirmaram a presença das fases nas amostras dopadas e codopadas, de modo que as amostras que possuíam somente a fase  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  os grãos apresentaram um formato mais arredondado e menos alongado. Já para as amostras que possuíam a fase,  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ , os grãos apresentaram um formato alongado. Assim, nas amostras dopadas com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e nas amostras codopadas percebe-se a distinção entre as duas fases, tendo por base a sutil distinção entre os grãos característicos da fase  $\beta\text{-SrGa}_2\text{O}_4$  e os grãos característicos da fase  $\gamma\text{-SrGa}_2\text{O}_4$ .

As medidas de luminescência para a amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopadas com 1% de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  apresentaram espectros de emissão característicos para esse íon, ou seja, possui uma linha estreita referente a transição  ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$  e uma banda larga identificada como sendo atribuída a transição  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ . Na medida de absorção fotoacústica obtivemos um espectro que foi atribuído as absorções dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$ . Os resultado obtidos nas medidas de espectroscopia fotoacústica encaminharam para a suposição da formação de íons de  $\text{Cr}^{4+}$  com simetria tetraédrica nas amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopadas com íons de  $\text{Cr}^{3+}$ . Esse resultado vem de acordo com a análise da estrutura cristalina do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ , pois, como foi proposto na preparação das amostras, o íon de  $\text{Cr}^{3+}$  em sítio octaédrico substituiria o íon de  $\text{Ga}^{3+}$  tetraédrico nessa rede. Sabendo que os íons de  $\text{Cr}^{3+}$  preferem ocupar sítios de simetria octaédrica, a conclusão é que a forte distorção causada pela introdução do íon de  $\text{Cr}^{3+}$  nos sítios tetraédricos de  $\text{Ga}^{3+}$  e o fato do sítio largo de  $\text{Sr}^{2+}$  ser octaédrico devem ter permitido a formação de íons de  $\text{Cr}^{4+}$ , apesar de não ter sido utilizado nenhum compensador de carga. Na verdade acreditamos que o próprio íon de  $\text{Sr}^{2+}$  funcionou como compensador de carga, o que possibilitou a formação do íon de  $\text{Cr}^{4+}$  em sítios tetraédricos onde antes estava presente o íon de  $\text{Ga}^{3+}$ , e manteve o

equilíbrio de cargas (valência). Com os resultados obtidos nas medidas de absorção fotoacústica concluímos que o aparecimento indesejável dos íons de  $\text{Cr}^{4+}$  na amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  quando dopada com íons de  $\text{Cr}^{3+}$  deverá ocorrer sistematicamente sempre quando a substituição dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  octaédricos forem forçada em sítios de  $\text{Ga}^{3+}$  tetraédricos. Os resultados de absorção fotoacústica foram de grande importância para o entendimento das medidas de luminescência de modo que percebemos que a presença dos íons de  $\text{Cr}^{4+}$  em todas as amostras codopadas teve grande influência na análise da luminescência das amostras.

Nas medidas de luminescência da amostra de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopadas com 1% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  obtivemos um espectro com quatro bandas luminescentes na região do visível e infravermelho próximo. As transições foram identificadas e a partir dessas foram realizados cálculos dos parâmetros de probabilidade de absorção da transição inter-Stark. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. O espectro de absorção fotoacústica apresentou seis bandas de absorção e todas foram identificadas de acordo com o diagrama de Dieke. Tanto as medidas de luminescência quanto de absorção contribuíram para as análises dos espectros de emissão e absorção das amostras codopadas com íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ .

A partir dos resultados da luminescência obtidos nas amostras dopadas somente com íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e somente com íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , foi possível analisar os espectros de emissão das amostras codopadas, obtendo assim resultados interessantes. Nesses resultados, constatamos a evolução da emissão luminescente conforme a dopagem de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  aumentava e a de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  diminuía e vice-versa. Nas medidas de luminescência constatamos que a medida que mantínhamos fixa a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  em 1% e aumentava a concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  nas concentrações de (0,1%; 0,5%; 1% e 2%) algumas transições do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  iam sendo camufladas pela forte emissão dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$ . Essa diminuição da intensidade das bandas também foram atribuídas a presença dos íons de  $\text{Cr}^{4+}$  nas amostras codopadas. Em compensação percebemos também que algumas transições conseguiram ser populadas e assim emitidas, como por exemplo a transição  ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ . No caso inverso, ou seja, quando fixamos a concentração de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  em 1% e variamos a concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  em (0,1%; 0,5%; 1% e 2%) verificamos que a transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (880 nm) é mais enfraquecida do que a transição  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (810 nm) devido a presença dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{4+}$ . Explicamos isso considerando que o nível  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$  é mais populado que o nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$ .

As medidas fotoacústicas revelaram a influência fundamental da forte absorção dos íons de  $\text{Cr}^{3+}$  e íons de  $\text{Cr}^{4+}$  tanto para as amostras em que foram fixada a concentração de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  quanto para aquelas em que foram fixada a concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Percebe-se nos espectros de absorção fotoacústica que uma leve elevação nas regiões características das

transições dos  $\text{Nd}^{3+}$  é verificada, o que nos possibilita concluir que para dopagens acima de 2% de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , os espectros de absorção fotoacústica devem apresentar as transições próprias dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  com maior evidência.

Para as etapas futuras desse trabalho está previsto analisar a emissão luminescente das amostras codopadas na região da transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  no infravermelho, mais precisamente em torno de 1,06  $\mu\text{m}$ . Pretendemos também investigar as transições desse trabalho para as amostras codopadas com concentração fixa e baixa de íons de  $\text{Cr}^{3+}$ , provavelmente inferior a 1%, e com concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$  igual ou superior a 3%. Além disso, pretendemos realizar estudos de EPR nas amostras codopadas para uma análise quantitativa e qualitativa para a existência do íon de  $\text{Cr}^{4+}$  nas amostras de  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$ . Finalmente, pretende-se realizar a mesma investigação para verificar a hipótese da existência de  $\text{Cr}^{3+}$  nos sítios originariamente ocupados pelos íons de  $\text{Sr}^{2+}$ .

## REFERÊNCIAS

- ALARCÓN, J. **Química de Materiales Cerámicos – Notas del TEMA 2 – Tema 2. Métodos de preparación de materiales cerâmicos**. Disponível em: <<http://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%202.pdf>>. Acesso em: 21 de agosto de 2014.
- ANINO, C.; THÉRY, J.; VIVIEN, D. New Cr<sup>4+</sup> activated compounds in tetrahedral sites for tunable laser applications. **Optical Materials**. France, v. 8, p. 121-128, July 1997.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- AUZEL, F. Up-conversion and excited state absorption in laser crystals and glasses: advantages and disadvantages. **Nonlinear Spectroscopy of Solid**. New York, p. 531-532, Set 1994.
- ARTEMYEVA, E.S. et al. Luminescence of photoactivated pristine and Cr-doped MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. **Chemical Physics Letters**. New York, v. 626, p. 6-10, Apr 2015.
- BARTOLO DI, B. **Optical Properties of Ions in Solids**. New York: Plenum press, p.1-14, 1975.
- BYKOV A.B. et al. Synthesis and characterization of Cr<sup>4+</sup>-doped CaO-GeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) transparent glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**. New York, v.352, p. 5508–5514, Fev 2006.
- BORDAGE, A. et al. Site partitioning of Cr<sup>3+</sup> in the trichroic alexandrite BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> crystal: contribution from X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physics-Condensed Matter**. Nova Zeland, vol. 24, Jun 2012.
- BOVERO, E. et al. Cr<sup>3+</sup> → Nd<sup>3+</sup> energy transfer in the YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nonlinear laser Crystal. **Journal of Applied Physics**. New York, vol. 98, p. 023103-1-7, July 2005.
- BUKIN, G. V. et al. Optical Generation in Alexandrite (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sup>3+</sup>). **Kvantovaya Elektronika**. Berlin, vol. 5, n. 5, p. 1168-1169, May 1978.
- CEES, Ronda. **Luminescence: From Theory to Applications**. Germany: Wiley-VCH, 2008.
- CONDON, E. U.; SHORTLEY, G. H. **The theory of atomic spectra**. Cambridge: University Cambridge. 1935.
- COSTA, G. K. B. et al. Optical and structural properties of chromium impurities in niobium-gallium oxide. **Materials Chemistry and Physics**. New York, vol. 148, n.3, p. 764-771, Dec 2014.
- DA SILVA, M.A.F.M. et al. Evidence of broad emission band in the system MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Cr<sup>3+</sup> ions. **Optical Materials**. New York, v. 35 p. 543-546, Jan. 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENTRÖDER, W. **Laser Spectroscopy: basic principles**, v. 1, 4 ed. Germany: Springer, 2008.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**. France, v. 2, n.7, July 1963.

ECHLIN, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York: Springer, 2009.

ENDO, M. Optical characteristics of Cr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> codoped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Optics & Laser Technology**. France, v. 42, p. 610–616, Ag 2010.

FOX, Mark. **Optical Properties of Solids**. New York: Oxford University Press, p. 317, 2001.

GORDO, V., O. et al. Visible to infrared low temperature luminescence of Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> in CaSnO<sub>3</sub> phosphors. **Applied Radiation and Isotopes**. France, v. 99, p. 69-76, May 2015.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. Oxford: Oxford Science Publication, 2006.

HONG, P. et al. Luminescence of Cr<sup>3+</sup> and energy transfer between Cr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> ions in yttrium aluminum garnet. **Journal of Applied Physics**. New York, v. 78, p. 4659-4667, Oct 2005.

HUANG, J.W.; MOOS, H. W. Absorption spectrum of optically pumped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>. **Physical Review**. New York, v. 173, n. 2, p. 440-444, Set 1968.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & Sons, p. 47, 1996.

JIA, W. et al. Stress effects on the fluorescence spectra of tetravalent chromium in some crystalline hosts. **Journal of Luminescence**. New York, v. 59, p. 279-287, June 1994.

JOVANIC, B. R. High pressure effects on the R1 line lifetime in alexandrite BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>. **Journal of Luminescence**. New York, v. 68, n.1, p.43-48, Apr 1996.

JUDD, B.R. **Operator techniques in atomic spectroscopy**. New York: McGraw-Hill, 1963.

KADYROVA, Z. R.; SIRAZHIDDINOV, N. A. The SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> System. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, Moscou, v. 27, p. 109-112. July 1982.

KAHLENBERG, V.; FISCHER, R. X.; SHAW, C.S.J. Polymorphism of Strontium Monogallate: The Framework Structures of Beta-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ABW-Type Gamma-SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**. New York, v. 153, p. 294-300. July 2000.

KOSTYUKOV, A. et al. Photoluminescence of  $\text{Cr}^{3+}$  in nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  synthesized by evaporation using a continuous wave  $\text{CO}_2$  laser. **Royal Society of Chemistry**. Moscou, v. 6, n.3, p. 2072-2078, 2016.

KÜCK, S. Laser - related spectroscopy of ion - doped crystals for tunable solid - state lasers. **Applied Physics B: Lasers and Optics**. Berlin, v. 72, p. 515-562, Mar. 2001.

LIMA, L. S. **Síntese e estudo das propriedades luminescentes do  $\text{SrGa}_2\text{O}_4$  dopado com íons de  $\text{Cr}^{3+}$** . 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, 2012.

LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; HOLMES, J. L. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. New York: Elsevier, v. 1, 1999.

LOYE, H. Z. **X-Ray Diffraction: How it Works; what it can and what it cannot tell us**. Columbia: University of South Carolina, 2001.

LÓPEZ, A. et al. Luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ . **Journal of Materials Science**. Amsterdã, v. 43, p. 464-468, Aug. 2007.

LÜSCHER, E. et al. **Photoacoustic Effect, Principles and Applications**. Alemanha: Springer, 1984, 52 p.

MALYAREVICH, A.M. et al. Absorption, emission and absorption saturation of  $\text{Cr}^{4+}$  ions in calcium aluminate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**. New York, v. 351, p. 3551-3555. Jul. 2005.

MENDOZA, U. R. R. et al. Optical properties of single doped  $\text{Cr}^{3+}$  and co-doped  $\text{Cr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$  aluminum tantalum tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**. Amsterdã, p. 163 – 166, Mar. 2004.

MÜLLER, Hk.; BUSCHBAUM. The Crystal Chemistry of  $\text{AM}_2\text{O}_4$  Oxometallates. **Journal of Alloys Compounds**. Amsterdã, v. 349, p. 49-104, July 2002.

NASH, K. L. et al. Intensity analysis and energy-level modeling of  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals in polymeric hosts. **Journal of Applied Physics**. New York, v.105, p. 1-6, Feb 2009.

NEWMAN, D. J.; NG, Betty. **Crystal Field Handbook**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

ÖZEN, G. Temperature effect on the radiative and non-radiative processes in  $\text{LLGG} : \text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ . **Optics Communications**. New York, v.183, p. 493–501, Sep. 2000.

ÖZEN, G. et al. Lanthanum lutetium gallium garnets doped with  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions: analyses of elemental composition and energy transfer. **Optics Communications**. New York, v. 173; p. 341-347, Jan 2000.

- PEDRO, S. S. **Propriedades ópticas do Fe<sup>3+</sup> tetraédrico em matriz cerâmica**. 2007. 58 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- PEDRO, S.S. et al. Structural and photoluminescent properties of the MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> ceramic compound revisited after two decades. **Journal of Advanced Ceramics**. New York, v. 4, n. 4, p. 267-271, Dec 2015.
- PENILLA, E.H. et al. The role of scattering and absorption on the optical properties of birefringent polycrystalline ceramics: Modeling and experiments on ruby (Cr: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Journal of Applied Physics**. New York, v. 119, n. 2, Jan 2016.
- PESTRYAKOV E.V. et al. Spectroscopic and laser properties of BeLaAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> crystals doped with Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, and Nd<sup>3+</sup> ions. **Laser Optics 2000: Solid State Lasers**. Russia. v. 68, Mar 2001.
- PISARSKA, J. Energy transfer from Cr<sup>3+</sup> to Nd<sup>3+</sup> and NIR luminescence of Nd<sup>3+</sup> in lead borate glasses. **Optica Applicata**. Berlin, v. 38, n. 1, May 2008.
- PUGH-T. et al. Spectroscopy of BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> with application to high-temperature sensing. **Applied Optics**, France, v. 49, n. 15, p. 2891-2897. May 2010.
- PUNKKINEN, M. et al. Two photon transitions in EPR spectrum of Cr<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physics Letters A**. New York, v. 28, p. 633-634. Feb 1969.
- REIDE, M. F. **Electronic Structure and Transition Intensities in Rare-Earth Materials**. New Zealand: University of Canterbury, 2013.
- ROMERO, J.J. et al. Optical spectroscopy of Nd<sup>3+</sup> ions in Gd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**. Madrid, v.323–324, p. 355–357, set 2001.
- ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**. New York, v. 49, n.5, p. 2905-2910, May, 1978.
- ROSENCWAIG, A. Photo-acoustic spectroscopy of solids. **Review of Scientific Instruments**. New York, v. 48, n.9, p.1133-1137, set. 1977.
- SAINES, P. J.; ELCOMBE, M. M.; KENNEDY, B. J. Lanthanide distribution in some doped alkaline earth aluminates and gallates. **Journal of Solid State Chemistry**. New York, p. 613-622, Jan. 2006.
- SARDAR, D. K. et al. Stark components of lower-lying manifolds and emission cross-sections of intermanifold and inter-stark transitions of Nd<sup>3+</sup> (4f<sub>3</sub>) in polycrystalline ceramic garnet Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. **Journal of Luminescence**. New York, v. 116, p. 145-150, Set 2006.
- Shimadzu Excellence in Science. **Analytical and Measuring Instruments. ABC's of Photoacoustic Spectroscopy**. Disponível em:  
<<http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk7/intro.html>>. Acesso em: 06 fev. 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman. 2002.

SOLÉ, J.G.; BAUSÁ, L.E.; JAQUE, D. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**. Madrid: John Wiley & Sons. 2005.

STANCIU, M. L.; CIRESAN, M. G.; AVRAM, N. M. Crystal Field Analysis of Cr<sup>3+</sup> Doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel. **Acta Physica Polonica A**. Varsóvia, v. 116, n. 4, p. 544-546, June 2009.

STERN, R.M.; BLUME, M.; PEIERLS, R. F. Shielding of crystal fields at rare-earth ions. **Physical Review**. New York, v. 173, n. 2, p. 376-389, 1968.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. **Journal of the Physical Society of Japan**. Tokyo, v. 9, n. 5, p. 753-766, June 1954.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. II. **Journal of the Physical Society of Japan**. Tokyo, v. 9, n. 5, p. 766-779, Dec. 1954.

TOYADA, T.; OBIKAWA, T.; SHIGENARI, T.; Photoluminescence spectroscopy of Cr<sup>3+</sup> in ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Materials Science and Engineering B**. Berlin, v. 54, p. 33-37. Jan 1998.

TRINKLER, L. et al. Photoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders of different phases. **Optical Materials**. France, v. 34, p. 1553-1557. July 2012.

WALSH, B. M. et al. Spectroscopic characterization of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: application toward a differential absorption lidar system for remote sensing of ozone. **Optical Society of America**. New York, v.19, n. 12, p. 2893-2903, Dec 2002.

WANG, T. et al. Effect of Defect Distribution on the Optical Storage Properties of Strontium Gallates with a Low-Dimensional Chain Structure. **Inorganic Chemistry**. New York, v. 55, n. 2, p. 894-901. Jan 2016.

WILL, G. **Powder Diffraction: the rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Germany: Springer. 2006.

WISNIEWSKI, K.; KOEPKE, Cz. Excited state absorption in materials containing Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ions. **Journal of Alloys and Compounds**. Amsterdã, v. 341, p. 349-352, Jun. 2002.

YAMAGA, M. et al. Formation probability of Cr-Nd pair and energy transfer from Cr to Nd in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics codoped with Nd and Cr. **Journal of Applied Physics**. New York, v. 112, p. 063508-1-12. May 2012.

YEN, W. M.; SELZER, P.M. **Laser spectroscopic of solids**. Berlin: Springer, 1986.

YI, S. S. et al. Luminescence properties of Nd<sup>3+</sup> - doped (Y,Gd)BO<sub>3</sub> phosphors. **Thin Solid Films**. New York v.518, p. 6163-6167, Jul, 2010.

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, p. 310, 1993.

VERGARA, I. et al. Radiative Energy transfer from  $\text{Cr}^{3+}$  to  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$ : Nd, Cr. **Solid State Communications**. New York, v. 82, n 9, p. 733-727, Nov 1992.

VERGER, L. et al. Spectroscopic properties of  $\text{Cr}^{3+}$  in the spinel solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ . **Physics and Chemistry of Minerals**. Berlin, v.43, p. 33-42, Jan. 2016.