

## Propriedades Ópticas de Amostras Policristalinas $\text{LiGaSiO}_4$ Contendo $\text{Fe}^{3+}$ Como Impureza Substitucional

S. S. PEDRO<sup>1</sup>, O. NAKAMURA<sup>2</sup>, R. B. BARTHEM<sup>3</sup>, L. P. SOSMAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física – Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Rua São Francisco Xavier 524. Maracanã, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 20559-900  
e-mail: [sspedro80@hotmail.com](mailto:sspedro80@hotmail.com), [sosman@uerj.br](mailto:sosman@uerj.br)

<sup>2</sup>Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia  
Campus Universitário de Ondina, Salvador, BA. CEP: 40210-340  
e-mail: [ossamu@ufba.br](mailto:ossamu@ufba.br)

<sup>3</sup>Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro  
CP: 68528. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 21941-972  
e-mail: [barthem@if.ufrj.br](mailto:barthem@if.ufrj.br)

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a investigação das propriedades ópticas da amostra  $\text{LiGaSiO}_4$  contendo  $\text{Fe}^{3+}$  como impureza substitucional. Materiais do tipo óxido dopados com metais de transição podem apresentar bandas largas de absorção e emissão nas regiões do visível e do infravermelho próximo. Estas bandas são sintonizáveis e permitem um amplo número de aplicações em medicina, comunicações e lasers de estado sólido, por exemplo. As amostras dopadas com 5% de  $\text{Fe}^{3+}$  foram produzidas por métodos cerâmicos a partir dos óxidos ultrapuros  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , na forma de pastilhas de 10 mm x 2 mm. O tratamento térmico foi realizado a 1000°C por 96 h em forno com pressão ambiente. Após a síntese, as amostras foram pulverizadas e examinadas por difração de raios X em um difratômetro de pó e os dados obtidos foram comparados com a base JCPDS. Verificamos a formação do  $\text{LiGaSiO}_4$  acompanhado pelas fases espúrias  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  e  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ . A seguir foram realizadas as espectroscopias fototérmica e de fotoluminescência à temperatura ambiente. Os espectros obtidos exibem largas bandas de absorção e de fotoluminescência. A partir dos dados ópticos identificamos os níveis de energia envolvidos nas transições, obtivemos o tempo de vida das transições radiativas, calculamos os parâmetros de campo cristalino e de repulsão intereletrônica e identificamos a simetria dos sítios de ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$  na amostra.

**Palavras chaves:** Cerâmicas, fototérmica, fotoluminescência.

## Optical properties of $\text{Fe}^{3+}$ substitutional impurities in $\text{LiGaSiO}_4$ polycrystalline samples

### ABSTRACT

The proposal of this work was the investigation of optical properties of  $\text{LiGaSiO}_4$  samples using  $\text{Fe}^{3+}$  ions as substitutional impurity. Oxide materials doped with transition metals can present broad absorption and emission bands in visible and near infrared regions. These bands are tunable and allow various applications, in medicine, communications and solid state lasers, for example. The samples containing 5 at % of  $\text{Fe}^{3+}$  were produced by ceramic methods from high purity raw oxides  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and an appropriated amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and pressed in circular tablets with 10 x 2mm. The thermal treatment duration was 96 h under a temperature of 1000°C in ambient pressure electric furnace. After the thermal treatment, samples were pulverized and examined by X ray diffraction in a powder diffractometer, and the obtained data compared with JCPDS data base. We verify the formation of  $\text{LiGaSiO}_4$  accompanied by  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  and  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$  undesirable phases. In sequence we carried out the room temperature photothermal and photoluminescence spectroscopy. The obtained spectra show wide photoluminescence and absorption bands. From the optical data we identified energy levels and radiative lifetimes, calculated the crystal field and electronic repulsion parameters and identified the site symmetry of the  $\text{Fe}^{3+}$  in the samples.

**Keywords:** Ceramics, photothermal, photoluminescence.

## 1 INTRODUÇÃO

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  incorporado como impureza substitucional em compostos isolantes é um sistema atraente para fotoluminescência pelo fato destes materiais apresentarem bandas largas de absorção e emissão, nas regiões do visível e do infravermelho próximo do espectro óptico. Com isso, diversos sistemas contendo o íon  $\text{Fe}^{3+}$  como impureza isolada tem sido estudados e referenciados na literatura [1-5]. As posições em energia das bandas associadas ao  $\text{Fe}^{3+}$  são sobrepostas por uma intensa banda de transferência de carga, relacionada ao número de coordenação do sítio. Porém, quando o  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa sítios tetraédricos, esta intensa banda é deslocada para regiões de energia acima de  $33000 \text{ cm}^{-1}$  [4], permitindo então a observação das transições eletrônicas de maior energia do  $\text{Fe}^{3+}$ . O objetivo principal deste trabalho foi a produção e o estudo das propriedades ópticas de um sistema de  $\text{Fe}^{3+}$  com coordenação tetraédrica. Para isso tentamos produzir por métodos cerâmicos a amostra  $\text{LiGaSiO}_4$  contendo 5% de  $\text{Fe}^{3+}$  como impureza substitucional no sítio do  $\text{Ga}^{3+}$  e realizamos a difração de raios X e as espectroscopias de fotoluminescência e fototérmica (fotoacústica) na temperatura ambiente.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram preparadas a partir dos óxidos ultrapuros  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A quantidade de cada componente foi calculada para que obtivéssemos dois gramas de composto estequiométrico, com 5% de  $\text{Fe}^{3+}$ . Os óxidos foram misturados mecanicamente em um gral de ágata com pistilo, durante 7 horas. A amostra foi prensada na forma de pequenas pastilhas circulares com 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, sob duas toneladas. As pastilhas foram colocadas em cadinhos de alumina e tratadas termicamente em um forno elétrico na pressão ambiente, em um primeiro estágio por 24 horas a  $800^\circ\text{C}$ . O forno foi então desligado e retornou à temperatura ambiente por inércia. As amostras foram retiradas do forno, pulverizadas no gral de ágata até estarem na forma de um pó bem fino, novamente pastilhadas sob duas toneladas e recolocadas no forno, a  $1000^\circ\text{C}$  durante 72 horas. Ao término deste intervalo de tempo o forno foi desligado e novamente a amostra sofreu o resfriamento pela inércia do forno. O grande problema enfrentado no estudo dos compostos óxidos é a sua obtenção. A qualidade da reação de estado sólido em misturas estequiométricas dependerá de grandezas tais como a temperatura do meio, o tempo do tratamento térmico e a evolução temporal da temperatura, o gradiente de temperatura dentro do forno, a energia de ativação da reação, o tamanho das partículas componentes e a estrutura cristalina dos reagentes. Dependendo da composição e do tratamento térmico, o produto final pode possuir várias fases cristalinas. O método aqui apresentado foi escolhido de acordo com o diagrama de fase de soluções sólidas contendo o  $\text{LiGaSiO}_4$  [6, 7].

Após o tratamento térmico, uma das pastilhas foi novamente pulverizada para a difração de raios X, realizada com um difratômetro de pó Siemens tipo F equipado com tubo Philips 2273/20 ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) alimentado a 35 kV e 25 mA, com monocromador de grafite e um detector Siemens NaI acoplado à cavidade. A contagem foi em 2,0 segundos para cada passo de  $0,05^\circ$ , no intervalo de varredura entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$ . Após as medidas de raios X, as amostras foram investigadas com as técnicas de espectroscopia fototérmica e de fotoluminescência a temperatura ambiente.

As medidas de fototérmica foram realizadas com uma fonte de luz policromática (lâmpada de xenônio de 1000 W, Osram) modulada em amplitude por um modulador eletromecânico (Stanford Research System, modelo SR540), que envia um sinal de referência para o amplificador síncrono (*lock-in*, Stanford Research System, modelo SR530). Esta luz passa pelo monocromador (Sciencetch, modelo 9010) que separa a luz branca em suas diversas componentes, obtendo-se luz monocromática. A luz atinge então a amostra, gerando o sinal fotoacústico que é captado por um microfone de eletreto, no interior da célula. Este sinal é enviado para o amplificador, que amplifica e retifica as componentes do sinal que possuem a mesma frequência de modulação do sinal de referência, eliminando sinais espúrios. A seguir o sinal é enviado para um microcomputador onde é processado e analisado. O espectro fototérmico, portanto, é um gráfico de amplitude do sinal acústico em função do comprimento de onda que atinge a amostra. Como a intensidade da luz de excitação varia com o comprimento de onda, os dados obtidos para a amostra são normalizados em relação ao espectro de emissão da lâmpada.

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

A partir dos espectros fototérmicos identificamos os níveis de energia envolvidos nos processos de absorção e calculamos parâmetros de energia do campo cristalino  $Dq$  e os parâmetros de Racah,  $B$  e  $C$ , que definem a repulsão intereletrônica e o caráter covalente da ligação do íon impureza no sítio de ocupação na rede cristalina. As medidas de fotoluminescência indicam os níveis de energia envolvidos na emissão radiativa e os tempos de decaimento destas emissões, dentre outras grandezas espectroscópicas. A análise dos espectros e os cálculos dos parâmetros foram feitos tendo como base a teoria do campo cristalino e as matrizes de energia de Tanabe-Sugano [8].

### 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Difração de Raios X

A primeira técnica de análise utilizada foi a difração de raios X. O difratograma é um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento. Com os valores dos ângulos de cada um dos máximos de intensidade e utilizando um programa de cálculo simples e a lei de Bragg [9] bastante conhecida, são determinadas as correspondentes distâncias interplanares  $d$ , que identificam a estrutura cristalográfica. Com os valores calculados para as distâncias  $d$  e partindo de uma família de compostos que poderiam ser formados a partir dos óxidos primários, identificamos com o auxílio da base de dados JCPDS a formação de três fases: aquela desejada,  $\text{LiGaSiO}_4$ , acompanhada das fases  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  e  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ .

O silicato de lítio gálio,  $\text{LiGaSiO}_4$  tem uma estrutura ordenada pertencente ao grupo espacial com simetria trigonal  $R\bar{3}$ , com parâmetros de célula unitária  $a = 13,635 \text{ \AA}$  e  $c = 9,093 \text{ \AA}$  [10], equivalente ao  $\text{LiAlGeO}_4$ , no qual todos os íons são coordenados tetraedricamente [11, 12].

A estrutura do composto  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$  não é bem conhecida, mas parece ser derivada da rutila  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  [6], que possui simetria ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial  $Pnma$ , composta por um arranjo hexagonal de oxigênios, com os átomos de fósforo coordenados tetraedricamente [13].

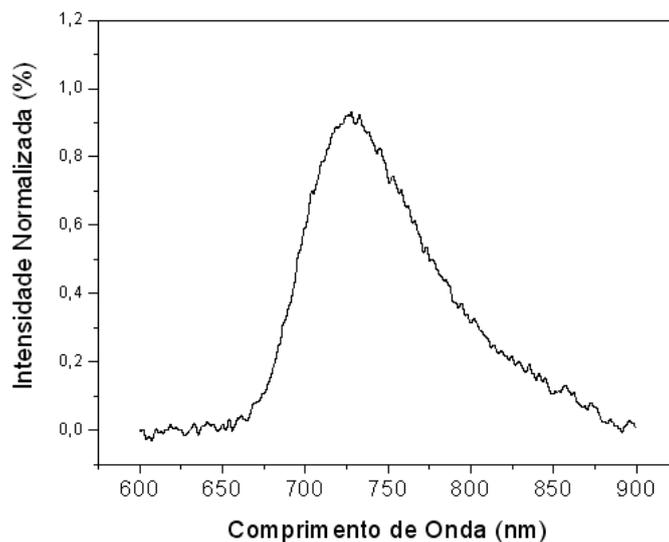
O  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  pertence a uma classe de materiais de fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$  chamados de espinéis, nos quais existem duas posições para os cátions  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{3+}$ . A célula unitária pertence ao grupo cúbico espacial  $O_h^7(Fd3m)$  com parâmetro de rede igual a  $8,221 \text{ \AA}$  e contém 32 oxigênios com 96 interstícios, onde 32 destes são octaédricos (íons B) e os outros 64 são tetraédricos (íons A), com 8 metais divalentes e 16 metais trivalentes. No espinel invertido, os sítios tetraédricos são ocupados por cations B e os sítios octaédricos são aleatoriamente ocupados por cátions  $\text{A}^{2+}$  e  $\text{B}^{3+}$  [14].

Nas três fases formadas existem os cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ . Os raios iônicos do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Ga}^{3+}$  são, respectivamente  $0,64 \text{ \AA}$  e  $0,62 \text{ \AA}$ , enquanto o  $\text{Li}^+$  tem raio iônico de  $0,68 \text{ \AA}$  e o raio do  $\text{Si}^{4+}$  é igual a  $0,42 \text{ \AA}$ . Pelos valores dos raios, seria mais provável a ocupação substitucional do  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio do  $\text{Ga}^{3+}$  ou do  $\text{Li}^+$ , pois como o raio iônico do  $\text{Si}^{4+}$  é 66 % menor do que o do  $\text{Fe}^{3+}$ , esta ocupação causaria uma grande desarrumação na rede hospedeira. Além disso, o mais importante requisito para reações entre óxidos é que o íon dopante tenha a valência igual àquela do íon que será substituído. Neste caso, é pouco provável que o  $\text{Fe}^{3+}$  substitua os íons de  $\text{Li}^+$  ou de  $\text{Si}^{4+}$ . Por isso acreditamos que a substituição mais conveniente seja a de íons de  $\text{Ga}^{3+}$  por íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em todas as três fases. A seguir apresentaremos os dados de fotoluminescência e absorção fototérmica da mistura de fases  $\text{LiGaSiO}_4\text{-LiGa}_5\text{O}_8\text{-}\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$  a temperatura ambiente.

#### 3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

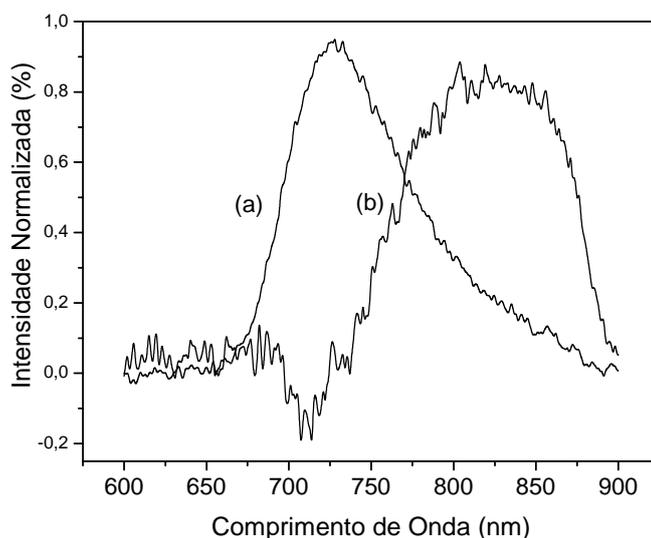
Na Figura 1 observamos o espectro de fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de  $\text{Ar}^+$ . Este espectro foi obtido com a fase que maximiza o pico de intensidade da banda, no comprimento de onda de 725 nm e é atribuído à transição  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  do  $\text{Fe}^{3+}$ . Nesta região espectral a emissão é atribuída ao íon em sítio tetraédrico [4, 5]. Como a transição ocorre entre estados de diferentes multiplicidades de spin, as bandas em geral são de baixa intensidade e a sua largura é justificada pelo fato do estado excitado  ${}^4T_1({}^4G)$  e o estado fundamental  ${}^6A_1({}^6S)$  dependerem de formas diferentes da intensidade do campo cristalino. O tempo de decaimento radiativo ( $\tau$ ) para a transição centrada em 725 nm, obtido com o método de deslocamento de fase é igual a 0,6 ms. Os tempos de vida obtidos com o mesmo método para os comprimentos de onda de 680 nm, 805 nm e 830 nm são 0,9; 0,5 e 0,4 ms, respectivamente. O método utilizado apresenta um erro da ordem de 10%, porém os valores encontrados são coerentes com aqueles obtidos na literatura para o  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado tetraedricamente [4, 14]. A diferença entre o  $\tau$  da transição em 680 nm e aquela em 830 nm sugere que na região de alta energia existe uma banda que está sobreposta com uma outra banda predominante na região de baixa energia. Além disso, o formato da banda de emissão como um todo, com o alargamento não homogêneo observado na região de baixa energia,

indica a presença de uma ou mais bandas sobrepostas. Esta característica pode ser atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios com diferentes distorções [4, 14].



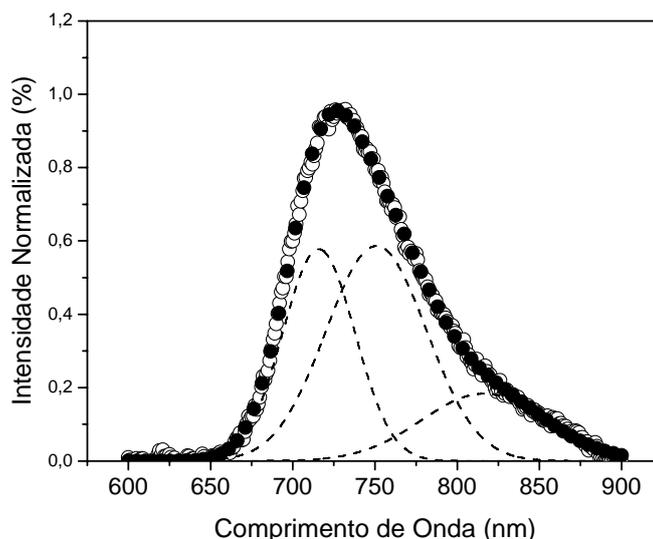
**Figura 1:** Espectro de fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de  $\text{Ar}^+$ . O alargamento não-homogêneo do lado direito da banda (região de baixa energia) indica a sobreposição de duas ou mais transições.

Para resolver a larga banda observada foi tentada a separação dos espectros sobrepostos com uma medida de fotoluminescência “zerando” na fase a emissão em 725 nm. Este resultado é apresentado na Figura 2. Na verdade a banda de mais alta energia não foi totalmente zerada, indicando que existe realmente uma sobreposição bastante forte das emissões do  $\text{Fe}^{3+}$  nos diferentes sítios. Podemos observar neste espectro a existência de uma segunda banda (b), intensificada dez vezes para efeito de comparação das posições em energia.



**Figura 2:** Fotoluminescência da amostra na temperatura ambiente, excitada com a linha 488 nm do laser de  $\text{Ar}^+$ . (a) Espectro mostrado na Figura 1, (b) espectro obtido com a linha 725 nm zerada na fase. A queda observada a partir de 870 nm se deve à resposta da fotomultiplicadora.

A banda (b) da Figura 2 tem máximo de intensidade em 820 nm e tempo de vida de 0,5 ms. Esta banda, apesar de mais afastada para baixa energia, também é atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédrico, pois trabalhos anteriores mostram emissões em torno de 1  $\mu\text{m}$  para o  $\text{Fe}^{3+}$  em sítio octaédrico [2- 5] e pode-se observar que a banda começa a cair em torno de 820 nm. Ainda assim, observamos que a banda (b) da Figura 2 é bastante larga no topo, indicando que é também formada pela sobreposição de duas ou mais bandas. As tentativas de separar experimentalmente as emissões formadoras da banda foram infrutíferas. Isto provavelmente se deve ao fato das transições, neste caso, apresentarem tempos de decaimento muito próximos. Baseados nos resultados que indicam a existência de pelo menos três bandas superpostas, tentamos ajustar a partir da Figura 1 três gaussianas que representariam as prováveis transições, e este ajuste é mostrado na Figura 3. Nesta figura observamos a emissão (Figura 1) e o ajuste teórico, com as gaussianas centradas em 715nm, 750nm e 816 nm. Da convolução obtivemos uma curva ajustada coincidente com os dados experimentais.



**Figura 3:** Espectro de fotoluminescência da amostra a temperatura ambiente, onde as curvas são constituídas por dados experimentais (círculos sem preenchimento), convolução das gaussianas (círculos pretos) e gaussianas ajustadas (linhas pontilhadas).

No item 3.1 discutimos os resultados de raios X, que indicam a formação do  $\text{LiGaSiO}_4$ , acompanhado das fases  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  e  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ . A fotoluminescência do  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos do  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  foi objeto de investigação anterior [14]. Naquele trabalho, a emissão a temperatura ambiente era mostrada na forma de uma larga banda com baricentro em 680 nm. Comparando com o espectro obtido nesse trabalho, podemos então associar a banda centrada em 715 nm ao sistema  $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ . A diferença na posição do baricentro da banda pode ser atribuída ao fato de nossa rede hospedeira apresentar distorções adicionais provenientes da mistura de fases presentes. O problema que se apresenta agora é a atribuição das bandas às fases remanescentes,  $\text{LiGaSiO}_4$  e  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ . Podemos observar no espectro que os centros das gaussianas são distantes, indicando claramente que existem dois sítios de coordenação com valores de campo cristalino  $Dq$  diferentes. Este parâmetro depende de  $R^5$ , onde  $R$  é a distância entre o íon impureza e os oxigênios de ligação. O  $\text{Fe}^{3+}$  tem configuração eletrônica  $d^5$  e, para estes sistemas, de acordo com os diagramas de Tanabe-Sugano [8], a energia dos primeiros estados excitados diminui conforme o parâmetro  $Dq$  aumenta. A fase que possua a menor distância média entre a impureza e os ligantes (oxigênios) será responsável pela emissão em 816 nm. Entretanto, com os dados disponíveis, não foi possível associar as emissões individualmente às fases  $\text{LiGaSiO}_4$  e  $\gamma\text{-Li}_5\text{GaSi}_2\text{O}_8$ .

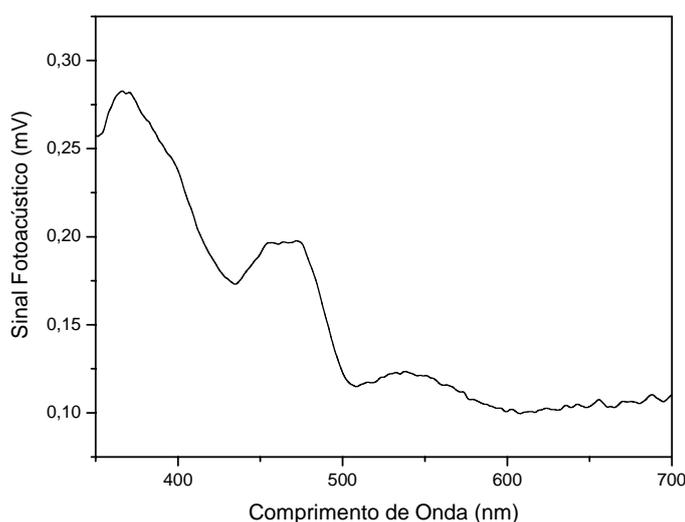
### 3.3 Espectroscopia Fototérmica

Com o objetivo de obter mais algum dado que confirme a ocupação do  $\text{Fe}^{3+}$ , investigamos a absorção fototérmica (fotoacústica) da amostra. Na Figura 4, exibimos o espectro obtido. Podemos observar que as bandas são largas e apresentam diversas estruturas, indicando a ocorrência de uma superposição das transições de absorção das fases presentes na amostra. Porém o espectro apresenta de modo inequívoco o formato característico de transições do  $\text{Fe}^{3+}$ . O estado fundamental do  $\text{Fe}^{3+}$  (configuração eletrônica  $d^5$ ) é o

${}^6A_1({}^6S)$  e os primeiros estados excitados em ordem crescente de energia são o  ${}^4T_1({}^4G)$ ,  ${}^4T_2({}^4G)$ ,  ${}^4E + {}^4A_1({}^4G)$ ,  ${}^4T_2({}^4D)$ ,  ${}^4E({}^4D)$  e  ${}^4T_1({}^4P)$ . Para campos cristalinos de baixa intensidade a ordem em energia dos estados  ${}^4T_2({}^4D)$ ,  ${}^4E({}^4D)$  e  ${}^4T_1({}^4P)$  pode ser invertida, com este último estando abaixo dos outros dois. Todos os estados, exceto o  ${}^4E + {}^4A_1({}^4G)$  e o  ${}^4E({}^4D)$ , são fortemente dependentes do valor do parâmetro de campo cristalino. A partir dos resultados de raios X e fotoluminescência, que apontam para a existência de três sítios tetraédricos não equivalentes para a ocupação do  $Fe^{3+}$ , tentamos ajustar no espectro fototérmico as transições de energia possíveis para a mistura de fases. Utilizamos um programa computacional para resolver as matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^5$  [8] indicadas a seguir:

$$\begin{aligned} {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G) &= 10B + 5C \\ {}^4T_2({}^4D) &= 13B + 5C \\ {}^4E({}^4D) &= 17B + 5C \\ {}^4T_1({}^4P) &= 18B + 7C \\ {}^4T_1({}^4G) &= -10Dq + 10B + 6C - (26B^2/10Dq) \\ {}^4T_2({}^4G) &= 10Dq + 18B + 6C - (38B^2/10Dq) \end{aligned}$$

As posições das transições de energia foram ajustadas dentro das bandas observadas no espectro, comparadas com dados da literatura [1-5, 11, 12], com os parâmetros de campo cristalino  $Dq$  e de Racah,  $B$  e  $C$  sendo extraídos no ajuste. Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 1.



**Figura 4:** Espectro fotoacústico da amostra na temperatura ambiente, com formato característico do  $Fe^{3+}$ . A superposição das transições e a forte dependência dos níveis de energia com a intensidade do campo cristalino originam as largas bandas observadas.

**Tabela 1(a):** Posições das transições do sítio 1, em comprimento de onda (nm) e em energia ( $cm^{-1}$ ).

Transição	Comprimento de onda (nm)	Energia ( $cm^{-1}$ )	Parâmetros de energia ( $cm^{-1}$ )
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G)$	484	20661	$Dq = 806$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	396	25252	
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	344	29069	$B = 656$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	426	23474	
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	552	18116	$C = 2820$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	686	14577	

**Tabela 1(b):** Posições das transições do sítio 2, em comprimento de onda (nm) e em energia (cm<sup>-1</sup>).

Transição	Comprimento de onda (nm)	Energia (cm <sup>-1</sup> )	Parâmetros de energia (cm <sup>-1</sup> )
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G)$	490	20408	$Dq = 830$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	412	24271	
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	342	29239	$B = 547$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	442	22624	
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	575	17391	$C = 2988$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	698	14326	

**Tabela 1(c):** Posições das transições do sítio 3, em comprimento de onda (nm) e em energia (cm<sup>-1</sup>).

Transição	Comprimento de onda (nm)	Energia (cm <sup>-1</sup> )	Parâmetros de energia (cm <sup>-1</sup> )
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E + {}^4A_1({}^4G)$	473	21141	$Dq = 716$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	410	24390	
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$	335	29850	$B = 464$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	433	23094	
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	532	18796	$C = 3300$
${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	610	16393	

Os resultados obtidos para os valores dos parâmetros de energia da amostra em estudo são coerentes com aqueles da literatura para sistemas dopados com Fe<sup>3+</sup> [4, 14]. É importante ressaltar que o ajuste da transição  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$  é o de menor confiabilidade, pois a banda no final do espectro é bastante fraca. Os valores da Tabela 1(c) são próximos aos relatados anteriormente [14], portanto atribuímos as transições do sítio 3 ao LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·Fe<sup>3+</sup>. Como no caso da fotoluminescência, não foi possível relacionar as transições com as fases LiGaSiO<sub>4</sub> e γ-Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

#### 4 CONCLUSÃO

Os dados de difração de raios X indicaram a formação de três fases, LiGaSiO<sub>4</sub>, LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> e γ-Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. A fotoluminescência da amostra a temperatura ambiente exibe uma larga banda com pico de intensidade em 725 nm, atribuída à transição proibida por spin  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  do Fe<sup>3+</sup> em sítio tetraédrico. Os tempos de vida obtidos para diversas posições em comprimento de onda da banda de emissão são coerentes com resultados da literatura para o Fe<sup>3+</sup> coordenado tetraedricamente. O alargamento não homogêneo observado na região de mais baixa energia da banda de emissão indica a presença de uma ou mais bandas sobrepostas. Esta característica pode ser atribuída ao Fe<sup>3+</sup> em sítios com diferentes distorções. Acreditamos que o espectro seja composto por bandas superpostas, associadas à transição eletrônica proibida por spin  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ , centradas em 715, 750 e 816 nm. O espectro de absorção fototérmica apresenta bandas largas com diversas estruturas e formato característico das transições do Fe<sup>3+</sup>. O ajuste do espectro forneceu valores dos parâmetros de campo cristalino  $Dq$  e de Racah  $B$  e  $C$  característicos do Fe<sup>3+</sup> em três sítios não equivalentes. Com os resultados obtidos neste trabalho não é possível afirmar que conjunto de transições corresponderia ao LiGaSiO<sub>4</sub> ou γ-Li<sub>5</sub>GaSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, porém é claro que as bandas observadas são compostas pelas transições individuais das três fases formadas.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e ao prof. Dr. Hélio Salim de Amorim, do IF/UFRJ, pelas medidas de difração de raios X.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] SHORT, M.A., “Polarization Effects in the Excitation and Emission of  $\text{Fe}^{3+}$  in Orthoclase and their Relevance to the Determination of Lattice Sites of Unknown Defects”, *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 17, n. 1, pp. 205-220, Jan. 2005.
- [2] KORNÝLO, A., JANKOWSKA-FRYDEL, A., KUKLINSKI, B., *et al.*, ”Spectroscopic Properties of  $\text{ZnWO}_4$  Single Crystal Doped with Fe and Li Impurities”, *Radiation Measurements*, v. 38, n. 4-6, pp. 707-710, Aug-Dec. 2004.
- [3] MONTEIRO, T., BOEMARE, C., SOARES, M.J., *et al.*, ”Photoluminescence and Damage Recovery Studies in Fe-implanted  $\text{ZnO}$  Single Crystals”, *Journal of Applied Physics*, v. 93, n.11, pp. 8995-9000, Jun. 2003.
- [4] SOSMAN, L.P., ABRITTA, T., AMARAL JR., M.R., *et al.*, “Optical Properties of  $\text{LiGaTiO}_4: \text{Fe}^{3+}$ ”, *Solid State Communications*”, v. 105, n. 2, pp. 135-138, Jan.1998.
- [5] O’ CONNOR, G., McDONAGH, C., GLYNN, T.J., “Luminescence from  $\text{Fe}^{3+}$  Ions in Octahedral Sites in  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ ”, *Journal of Luminescence*, v. 48-49, pp. 545-548, Jan-Feb, 1991.
- [6] QUINTANA, P., WEST, A.R., “Compound Formation and Phase Equilibria in the System  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{LiGaSiO}_4$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 81, pp. 257-270, Aug, 1989.
- [7] CHAVIRA, E., QUINTANA, P., WEST, A.R., “Phase-equilibria and Compound Formation in the System  $\text{LiGaSiO}_4$ - $\text{SiO}_2$ ”, *British Ceramic Transactions and Journal*, v. 86, n. 5, pp. 161-165, 1987.
- [8] TANABE, Y., SUGANO, S., “On the Absorption of Complex Ions”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 9, n. 5, pp. 753-779, 1954.
- [9] KITTEL, C., *Introdução à Física do Estado Sólido*, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1996.
- [10] JCPDS-ICDD, 26-846, 1996.
- [11] VEREMECHIK, T.F., ZHARIKOV, E.V. SUBBATIN, K.K., “New Laser Crystals of Complex Oxides Doped with Ions of d Elements with Variable Valence and Different Structural Localizations Review”, *Crystallography Reports*, v. 48, n. 6, pp. 974-988, nov, 2003.
- [12] SOUBBOTIN, K.A., SMIRNOV, V.A, KOVALIOV, S.V., *et al.*, “Growth and Spectroscopic Investigation of New Promising Laser Crystal Chromium (IV) Doped Germanoeucryptite  $\text{Cr}^{4+}:\text{LiAlGeO}_4$ ”, *Optical Materials*, v. 13, n. 4, pp. 405-410, jan, 2000.
- [13] MURAYAMA, M., KANNO, R., KAWAMOTO, Y., *et al.*, “Structure of the Thio-LISICON- $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ ”, *Solid States Ionics*, v. 154-155, pp. 799-794, dec, 2002.
- [14] McSHERA, C., COLLERAN, P. J., GLYNN, T.J., *et al.*, “Luminescence Study of  $\text{LiGa}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$ ”, *Journal of Luminescence*, v. 28, n. 1, pp. 41-52, Mar, 1983.