## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**TESE DE DOUTORADO** 

Estudo das propriedades estruturais e luminescentes dos compostos Gd3Al5O12 e (Y3-xGdx)Al5O12 dopados com Európio produzidos pelo sol-gel modificado

Por

IURE DA SILVA CARVALHO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos" São Cristóvão – SE – Brasil

Estudo das propriedades estruturais e luminescentes dos compostos Gd3Al5O12 e (Y3-xGdx)Al5O12 dopados com Európio produzidos pelo sol-gel modificado

## IURE DA SILVA CARVALHO

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Física Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

a minha mãe Isabel da Silva Carvalho e ao meu pai

Raimundo Trindade Carvalho (in memorian)

#### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me conceder saúde, forças e a sabedoria necessárias para permanecer firme e conseguir realizar este trabalho em meio às tantas dificuldades enfrentadas durante estes anos em Sergipe.

Agradeço a toda minha família, base de amor, carinho e confiança, por todo o suporte prestados a mim neste período. A minha mãe Isabel, minha maior referência de fé e amor, por todas as orações, os conselhos sempre me incentivando a resistir e vencer os obstáculos nessa trajetória. Ao meu pai Raimundo (*in memorian*) minha referência de humildade, paciência, generosidade, que me inspirou a força e a persistência essenciais para chegar até o final deste ciclo. Aos meus irmãos, Iran, Iara, Igo e Iugo, por todo apoio e pela a união que mantemos entre nós. A minha antes namorada, noiva e hoje esposa Renata Thais, por todo apoio, paciência amor e carinho, que mesmo distante esteve junto comigo em todos os momentos me ajudando a superar todas as dificuldades.

Agradeço ao Givanilson, meu amigo/irmão que a vida acadêmica me proporcionou desde a graduação, com certeza o principal mentor de um sonho, que era acreditar na nossa capacidade e buscar ir além na nossa formação acadêmica, obrigado por tudo. Aos meus amigos especiais Ari e Patresio, companheiros de grupo (seja o de pesquisa ou do WatsApp), por terem me incentivado a não desistir, por todas as valiosas discussões que me fizeram evoluir e todo o conhecimento compartilhado nestes anos.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Vinícius, por ter me acolhido no seu grupo de pesquisa me concedendo a oportunidade de realizar este trabalho, por toda a paciência, compreensão, conhecimento repassado, por todo o empenho e suporte essenciais para que eu cumprisse todas as etapas do curso da melhor forma possível.

Agradeço aos amigos de turma Gilberto, Bruno, Sabrina e Marcos, com quem tive a oportunidade conviver durante esse período no DFI, por termos nos apoiado uns aos outros em vários momentos em busca do mesmo objetivo.

Agradeço ao grupo de pesquisa GNF e todos os seus integrantes que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho. Agradeço aos funcionários da secretaria do NPGFI, Álvaro e Camila, sempre dispostos a ajudar os alunos da pós. Agradecimento ao Laboratório de Química Multiusuários por ceder o espaço para realização de medidas de fotoluminescência.

Agradeço as instituições UFS, FAPITEC, CNPq, CAPES, pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

### Trabalhos publicados diretamente relacionados a Tese:

CARVALHO, IURE DA S.; dos s. Barbosa, Amanda I.; Silva, Ariosvaldo J.S.; Nascimento, Patresio A.M.; Andrade, Adriano B.; Sampaio, David V.; Junot, Danilo O.; da Cunha, Thiago R.; Jesus, Lílian M.; Silva, Ronaldo S.; dos S. Rezende, Marcos V. "Structural and photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped (Y<sub>2.99-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphors under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation". MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, v. 228, p. 9-14, 2019.

CARVALHO, IURE DA S.; Silva, Ariosvaldo J.S.; Nascimento, Patresio A.M.; Moulton, Benjamim J.A.; Rezende, Marcos V. dos S.. "The effect of different chelating agent on the lattice stabilization, structural and luminescent properties of Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors". OPTICAL MATERIALS, v. 98, p. 109449, 2019.

## Outros trabalhos desenvolvidos em colaboração:

SILVA, ARIOSVALDO J.S.; de Freitas, Sabrina M.; Nascimento, Patresio A.M.; da S. **Carvalho, Iure**; Freire, R.; Paschoal, Carlos William A.; Silva, Ronaldo S.; dos S. Rezende, Marcos V.. "Non-stoichiometric Ce-doped LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> phosphors: Synthesis, structural and optical properties". CERAMICS INTERNATIONAL, v. 45, p. 18994-19001, 2019.

NASCIMENTO, PATRESIO A.M.; Silva, Ariosvaldo J.S.; **Carvalho, Iure S.**; dos S. Rezende, Marcos V.. "Luminescence varied by selective excitation in Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>-doped LiSrPO<sub>4</sub> phosphors for W-LEDs applications". OPTICAL MATERIALS, v. 96, p. 109369, 2019.

NASCIMENTO, PATRESIO A.M.; Silva, Ariovaldo J.S.; **Carvalho, Iure S.**; Silva, Ronaldo S.; Paschoal, Carlos William A.; Moulton, Benjamin J.A.; Sampaio, David V.; Freire, R.S.; Rezende, Marcos V. dos S.. "Effects of Li addition on the luminescent properties of LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> excited with X-ray and ultraviolet radiation". JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v. 836, p. 155388, 2020.

SILVA, ARIOSVALDO J. S.; Nascimento, Thiago D.; Nascimento, Patresio A. M.; Silveira, Wellisson S.; **Carvalho, Iure da S.**; Rezende, Marcos V. dos S.. "Effect of Dopant Concentrations on the Luminescent Properties of LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Fe Phosphors". PHYSICA STATUS SOLIDI. B, BASIC RESEARCH (ONLINE), v. 258, p. 2000584, 2021.

SILVEIRA, WELLISSON S.; Silva, Ariosvaldo Junior Sousa; Nascimento, Patresio Alexandro Miranda do; **Carvalho, Iure da Silva**; Rezende, Marcos V. dos S.. Improving the luminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors by co-doping Sr<sup>2+</sup> ions. OPTIK, v. 231, p. 166363, 2021.

REZENDE, M.V.S.; Pereira, U.C.; Rezende, Y.R.R.S.; **Carvalho, I.S.**; Silveira, W.S.; Junot, D.O.; Silva, R.S.; Resende, C.X.; Ferreira, N.S.. "Sustainable preparation of ixora flower-like shaped luminescent powder by recycling crab shell biowaste". OPTIK, v. 235, p. 166636, 2021.

#### RESUMO

O presente trabalho descreve as propriedades estruturais e luminescente dos compostos Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopados com európio, os quais foram sintetizados pelo método sol gel modificado. Para o estudo das amostras do Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> foi investigado a influência dos diferentes agentes quelantes (glicose, lactose e maltodextrina) na formação da fase em análise, bem como na emissão do dopante Eu<sup>3+</sup>. A caracterização estrutural com DRX e refinamento Reitveld mostrou que a composição da estrutura cristalina é fortemente influenciada pelos agentes quelantes e a maltodextrina foi o mais adequado para obtenção da fase, tanto para o composto puro como também para o dopado. Os resultados de fotoluminescência complementaram os dados estruturais. Através da análise dos espectros de excitação foi constatado a existência de dois sítios de simetria para o Eu<sup>3+</sup>, devido a presença da fase secundária GAP. Os espectros de emissão indicaram linhas de emissão típicas do Eu<sup>3+</sup> e para a excitação de 230 nm (CTB:Eu<sub>1</sub>-GAG) e 395 nm ( $^{7}F_{0}\rightarrow {}^{5}L_{6}$ ) apresentando o perfil de emissão da fase garnet. Os resultados de emissão por XEOL mostraram que nesta energia de excitação os espectros também adotam a emissão característica do Eu<sup>3+</sup> na fase GAG. No estudo das amostras do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> foram determinadas as mudanças estruturais e nas propriedades luminescentes em função da variação do conteúdo de Gd<sup>3+</sup> no composto. As amostras foram preparadas pela rota sol-gel, utilizando álcool polivinílico (PVA) como agente complexante. Os fósforos preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e o refinamento de *Rietveld* foi empregado para quantificar as fases obtidas. Foi constatado que a maior concentração de Gd provocou o surgimento da fase secundária GAP. Porém, para a composição Y<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> foi obtida a fase GAG estável. Os efeitos da concentração de Gd nas propriedades luminescentes sob excitação VUV e UV também foram estudados, utilizando a radiação síncrotron como fonte de luz. Foi demonstrado que o aumento do conteúdo de Gd em relação ao Y ocasionou leve mudanças na posição das linhas de emissão do Eu<sup>3+</sup>, assim como o aumento da intensidade luminescente.

Palavras-chave: Aluminatos de terra rara *garnet*, gadolínio, agente quelante, európio, luminescência

### ABSTRACT

The present work describes in detail the structural and luminescent properties of the compounds Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> doped with europium, which were synthesized by the modified sol gel method. To study the samples of Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, the influence of different chelating agents (glucose, lactose and maltodextrin) on the formation of the phase under analysis was investigated, as well as on the emission of the dopant Eu<sup>3+</sup>. Structural characterization with XRD and Reitveld refinement showed that the composition of the crystal structure is strongly influenced by chelating agents and maltodextrin was the most suitable for obtaining the phase, both for the pure compound and for the doped one. The photoluminescence results complemented the structural data. Through the analysis of the excitation spectra, the existence of two symmetry sites for Eu<sup>3+</sup> was verified, due to the presence of the GAP secondary phase. The emission spectra indicated typical emission lines for Eu<sup>3+</sup> and for excitation at 230 nm (CTB: Eu<sub>1</sub>–GAG) and 395 nm ( $^{7}F_{0}\rightarrow^{5}L_{6}$ ) presenting the emission profile of the garnet phase. The XEOL emission results showed that at this excitation energy the spectra also adopt the characteristic Eu<sup>3+</sup> emission in the GAG phase. In the study of samples of  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$  doped with Eu<sup>3+</sup>, structural changes and luminescent properties were determined as a function of the variation in the Gd<sup>3+</sup> content in the compound. The samples were prepared by the sol-gel route, using polyvinyl alcohol (PVA) as a complexing agent. The prepared phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD) and *Rietveld* refinement was used to quantify the phases obtained. It was found that the higher concentration of Gd caused the appearance of the GAP secondary phase. However, for the Y1Gd2Al5O12 composition, the stable GAG phase was obtained. The effects of Gd concentration on luminescent properties under VUV and UV excitation were also studied, using synchrotron radiation as a light source. It was demonstrated that the increase in Gd content in relation to Y caused slight changes in the position of the Eu<sup>3+</sup> emission lines, as well as an increase in luminescent intensity.

Keywords: Rare earth aluminate *garnets*, gadolinium, chelating agent, europium, luminescence

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BC Banda de condução
- BV Banda de valência
- CTB Banda de Transferência de Carga
- DRX Difração de Raios X
- GAG Aluminato de Gadolínio garnet
- GAP Aluminato de Gadolínio perovskita
- GL-Glicose
- LA-Lactose
- MD Maltodextrina
- PL Fotoluminescência
- PVA Álcool Polivinílico
- UV Ultravioleta
- VUV Ultravioleta de Vácuo
- XANES Absorção de raios X próximo à estrutura da borda
- XEOL Luminescência óptica estimulada por raios X
- W-LEDs diodos emissores de luz branca
- W.H. Williamson Hall

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação do fenômeno de fotoluminescência em um sólido cristalino
contendo centro luminescentes
Figura 2.2: Representação esquemática das etapas do processo de cintilação (Absorção e
multiplicação; Transporte; Luminescência) em um sólido cristalino21
Figura 2.3: Estrutura química dos açucares utilizados na síntese (a) Glicose, (b) Lactose e (c)
Maltodextrina (onde n é o valor de Dextrose)
Figura 2.4: Estrutura cristalina do TRAG
Figura 3.1: Ilustração da difração de raios X em um sistema cristalino
Figura 3.2: Ilustração do espectro de absorção de raios X dividido nas regiões de XANES e
EXAFS
Figura 4.1: Padrões de DRX do composto Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> produzido por sol-gel modificado
utilizando diferentes açucares
Figura 4.2: Refinamento Rietveld e percentual de fases cristalinas do GAG produzido por
sol-gel modificado utilizando diferentes açucares46
<b>Figura 4.3:</b> Gráfico de WH para as amostras de Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> produzidas com diferentes agentes
auelantes (GL, LA e MD) 50
Figura 4.4: Relação entre a microdeformação e o percentual de fase GAP para as amostras de
Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> produzido com diferentes agentes quelantes (GL, LA e MD)52
Figure 45. Padrães de DRY do Gdess Al-Ous: Euses produzido com diferentes agentes
evaluates (CL LA & MD)
querantes (GL, LA e MD)
Figura 4.6: Refinamento Rietveld do Gd <sub>2.97</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Eu <sub>0.03</sub> produzido por sol-gel modificado
utilizando diferentes açucares e percentual de fases cristalinas57
$\mathbf{F}$
Figura 4.7: Espectro de excitação do $Gd_{2.97}AI_5O_{12}:Eu_{0.03}$ ( $\lambda_{em} = 591$ nm) em função dos
diferentes agentes quelantes. O "inset" corresponde a faixa entre 295 a 410 nm do
espectro

Figura 4.8	8: Espect	ro de excit	ação	o do C	Gd2.97Al5O12:E	u0.0	03 (λem	= 617	nm)	en	n fun	ção	dos
diferentes	agentes	quelantes.	0	inset	corresponde	a	faixa	entre	295	a	410	nm	do
espectro										••••			.61

**Figura 4.9:** De-convolução da região da CTB (210 - 290 nm) dos espectros de excitação do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> ( $\lambda_{em} = 617$  nm) em função dos diferentes agentes quelantes......62

Figura 4.1	0: Espectro	de emissã	o do fósfo	oro Gd <sub>2.97</sub>	$Al_5O_{12}:Eu_{0.03}$	$(\lambda_{\rm ex}=230$	nm) em	função
dos diferent	tes agentes	quelantes (	GL, LA e	MD)				64

Figura 4.12: Ilustração do processo de Transferência de Energia entre os íons Gd<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>..66

Figura 4.13: Valores da	R21 para e	excitação de	e 230 (a),	395 (b),	264 (c)	e 275 n	m (d) do
Gd <sub>2.97</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Eu <sub>0.03</sub> produ	izido com di	iferentes age	ntes quela	antes			69

Figura	4.15:	Espectro	de	emissão	XEOL	do	$Gd_{2.97}Al_5O_{12}:Eu_{0.03}$	produzido	com	diferentes
agentes	quela	ntes		•••••••••••						73

Figura 4.16: Valores da R <sub>21</sub> obtidos pelos espectros de emissão XEOL do o	Gd <sub>2.97</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Eu <sub>0.03</sub>
produzido com diferentes agentes quelantes	73

Figura 4.18: Refinamento Rietveld das	amostras (Y <sub>3-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Eu	e percentual de fases
cristalinas em função da concentração de	e Gd	77

Figura 4.19: Parâmetro de rede do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu em função da concentração de Gd...79

Figura 4.20: Espectros de excitação UV – VUV das amostras do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu......81

Figura 4.22: Espectros de emissão do composto (Y <sub>3-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Eu excitado a (a) 5,6 eV
(220 nm) e (b) 6,5 eV (190 nm)
<b>Figura 4.23:</b> Comparação da intensidade máxima dos picos de emissão das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J} (J = 1, 2, 3 \text{ e } 4)85$
<b>Figura 4.24:</b> Relação assimétrica R <sub>21</sub> para as amostras do (Y <sub>3-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Eu87

# SUMÁRIO

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	. 15
1.1 Introdução	15
1.2 Objetivos	17
2 FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 18
2.1 LUMINESCÊNCIA	18
2.2 ÍONS TERRAS RARAS	21
2.3 LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS TR <sup>3+</sup>	23
2.4 MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO	25
2.5 ALUMINATO DE TERRA RARA garnet (TR <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	. 31
3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS	31
3.1.1 Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> PURO E DOPADO COM EURÓPIO PRODUZIDO COM GLICOSE, LACTOSE OU MALTODEXTRINA	31
3.1.2 (Y <sub>3-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> DOPADO COM EURÓPIO PRODUZIDO COM PVA	32
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	32
3.2.2 REFINAMENTO REITVELD	34
3.2.3 MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL (WH)	36
3.2.4 ABSORÇÃO DE RAIOS X PRÓXIMO À ESTRUTURA DA BORDA (XANES)	37
3.2.5 LUMINESCÊNCIA OPTICA ESTIMULADA POR RAIOS X (XEOL)	38
3.2.6 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 41
4.1 Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> PURO PRODUZIDO COM GLICOSE (GL), LACTOSE (LA) OU MATODEXTRINA (MD)	41
4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
4.1.2 REFINAMENTO REITVELD	43
4.2 Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> DOPADO COM Eu <sup>3+</sup> PRODUZIDO COM GLICOSE (GL), LACTOSE (L OU MATODEXTRINA (MD)	.A) 52
4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	52
4.2.2 REFINAMENTO REITVELD	54
4.2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA (UV – Vis)	58
4.2.4 XANES e XEOL	69
4.3 (Y <sub>3-x</sub> Gd <sub>x</sub> )Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> DOPADO COM Eu <sup>3+</sup> PRODUZIDO COM PVA	74
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO REITVELD	74
4.3.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (VUV – UV)	79
5 CONCLUSÃO	. 88

6 PERSPECIVAS PARA O TRABALHO	
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

## 1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

### 1.1 Introdução

Materiais luminescentes, também chamados simplesmente de fósforos, geralmente são desenvolvidos a partir de classes selecionadas de compostos inorgânicos, constituídos por um hospedeiro cristalino e um ativador, definido como centro luminescente. O grande interesse por estes materiais nas últimas décadas deve-se a sua capacidade de emissão radiativa em diferentes faixas espectrais, especialmente nas cores que compõem o espectro visível (azul, amarelo, verde, vermelho). Diversos tipos de estruturas vêm sendo desenvolvidas para esta finalidade, dentre as quais a classe dos aluminatos de terras raras *garnet* merece destaque, pois tem sido bastante explorada pela comunidade científica [1–3].

Aluminatos de terra rara *garnet*, são expressos pela fórmula química TR<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (TRAG, onde TR = terras raras) e formam uma família de compostos inorgânicos, os quais são altamente requisitados em virtude de suas excelentes propriedades químicas e físicas favoráveis para uma vasta gama de aplicações tecnológicas [4–7]. Este grupo de materiais são considerados matrizes hospedeiras adequadas para íons lantanídeos trivalentes (Ln<sup>3+</sup>), o que proporciona a produção de fósforos inorgânicos de alto rendimento luminescente [8, 9]. Entre os RE<sup>3+</sup>, os mais utilizados para este propósito são os íons Európio (Eu<sup>3+</sup>), Térbio (Tb<sup>3+</sup>) e Cério (Ce<sup>3+</sup>), uma vez que suas emissões características possibilitam a obtenção de diversas funcionalidades ópticas em dispositivos tecnológicos. A combinação da matriz *garnet* com estes íons resulta em fósforos de intensa emissão visível que vem sendo extensivamente aplicados em lâmpadas fluorescentes (FLs), diodos emissores de luz (LEDs e W-LEDs), dispositivos de cintilação, etc [4, 10–12].

Dentre os compostos da classe TRAG, o aluminato de ítrio ( $Y_3AI_5O_{12}$ , YAG) tem maior notoriedade, pois quando dopado com diferentes ativadores (por exemplo:  $Nd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , etc.) é o mais requisitado para fabricação de laser de estado sólido, tubos de raios catódicos (CRTs), diodos emissores de luz branca (W-LEDs) e detectores de radiação [13– 16]. Entretanto, o aluminato de gadolínio (Gd<sub>3</sub>AI<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, GAG), composto isoestrutural ao YAG, também pode ser considerado promissor para as aplicações tecnológicas mencionadas [13, 14]. A presença do Gadolínio (Gd<sup>3+</sup>) nesta matriz é o fator crucial para a determinação de suas propriedades estruturais e luminescentes [5, 17].

Geralmente, os íons Gd<sup>3+</sup> são excelentes sensibilizadores para diferentes Ln<sup>3+</sup> de emissão visível [3, 10, 17], possibilitando o processo de transferência de energia que, por sua vez, pode intensificar a emissão luminescente destes ativadores. Além disso, o Gd tem peso

atômico muito maior (157) que o Y (89), o que eleva a densidade teórica do GAG ( $\rho = 5,97$  g/cm<sup>3</sup>) e, consequentemente, aumenta seu poder de absorção de radiação ionizante, propriedade essencial na performance como cintilador [10, 17–19]. Esses fatores em conjunto fazem do GAG um hospedeiro de maior potencial de aplicações em comparação ao YAG.

No entanto, existe uma grande problemática acerca deste material. Isso por que, é bem definido na literatura que os compostos  $TR_3Al_5O_{12}$  têm sua estabilidade termodinâmica dependente do raio iônico dos íons  $TR^{3+}$  que compõem a matriz. Neste contexto, o  $Gd^{3+}$  têm dimensão de raio limite para a formação estável dessa estrutura [20–22]. Por isso, o GAG é um material de difícil obtenção em sua fase pura e seu modo de produção tem sido um grande desafio. Uma das alternativas para a estabilização desta fase se dá pela substituição parcial dos sítios de Gd por outros TR de menor raio iônico, como por exemplo o Y. Estudos neste sentido vêm sendo desenvolvidos para a produção de soluções sólidas de cintiladores que tenham emissão baseadas na luminescência do íon  $Ce^{3+}$  [10, 16].

As propriedades luminescentes específicas dos fósforos dependem, dentre outros fatores, de suas condições de processamento [24]. Os métodos químicos têm sido frequentemente adotados na preparação de materiais luminescentes devido às suas inúmeras vantagens tais como, mistura homogênea em escala atômica, alta pureza dos compostos, produção de partículas em escala nanométrica, controle preciso da estequiometria, etc [23–26]. Entre as várias rotas de síntese que se enquadram neste perfil, o sol-gel modificado tem ganhado espaço nos últimos anos.

Baseada no processo sol-gel convencional, esta metodologia de síntese destaca-se por sua simplicidade, eficiência, e diversas vertentes vem surgindo nos últimos anos a partir da utilização de diferentes agentes quelantes [27–30]. Recentemente, a glicose foi utilizada para essa finalidade apresentando bastante eficiência na produção de diferentes compostos inorgânicos [31–33]. Seguindo esta tendência, outros tipos de açucares de estrutura molecular e propriedades químicas similares a glicose, como por exemplo a maltodextrina e a lactose, podem desempenhar a mesma função no processo de síntese.

Vale ressaltar, que não existem relatos quanto à produção do GAG dopado com íons  $Eu^{3+}$  via sol-gel modificado, o que possibilita a exploração das propriedades deste material quando produzido por esse método. Da mesma forma, também é escasso na literatura relatos a respeito da influência da concentração de Gd na estrutura cristalina e nas propriedades luminescentes na matriz (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu produzido por sol gel, sendo viável investigar estes parâmetros para este material.

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como principais desafios a produção e caracterização das propriedades estruturais e ópticas do  $Gd_3Al_5O_{12}$  puro e dopado com  $Eu^{3+}$  preparado com diferentes agentes quelantes, bem como a determinação das propriedades estruturais e luminescentes do composto  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$  dopado com  $Eu^{3+}$  em função da concentração de Gd em relação ao Y. Dessa forma, foram definidos dois os objetivos:

- Estudar a influência das diferentes agentes quelantes (glicose, lactose e maltodextrina) na produção do Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> puro e dopado com Eu<sup>3+</sup> e suas propriedades luminescentes quando excitado com radiação de diferentes energias (UV–Vis e raios X).
- Investigar os efeitos da variação da concentração de Gd<sup>3+</sup> no composto (Y<sub>3-</sub> <sub>x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> produzido pelo sol-gel com PVA detalhando as mudanças de caráter estrutural e luminescentes após excitação na faixa UV e VUV.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 LUMINESCÊNCIA

Luminescência pode ser definida como a capacidade que determinados materiais possuem de emitir luz após seu sistema eletrônico ser submetido a algum estímulo energético. Esse mecanismo de emissão radiativa acontece por meio do decaimento de elétrons que se encontram em um nível excitado e que ao retornarem para o estado fundamental geram a emissão de um fóton de energia bem definida. Este processo de emissão é denominado luminescência quando a luz emitida se encontra na região do ultravioleta ao infravermelho (UV–Vis–IR) [34, 35].

O fenômeno da luminescência pode ser observado em diferentes tipos de materiais, desde compostos orgânicos, como complexos moleculares, até compostos inorgânicos, como vidros e sólidos cristalinos. No caso dos sólidos, quando estes apresentam luminescência são usualmente chamados de fósforos ou simplesmente materiais luminescentes [35].

Tratando-se de sólidos cristalinos, sabe-se que, devido à proximidade entre os átomos constituintes e a presença do potencial periódico gerado pela rede, os estados eletrônicos se constituem em faixas de energias bastante próximas entre si, denominadas bandas de energia. Nesta configuração, a última banda de energia preenchida por elétrons é denominada banda de valência (BV), ao passo que a primeira banda de energia com estados disponíveis para os elétrons é chamada banda de condução (BC). A região entre o topo da BV e o fundo da BC é a chamada banda proibida, a qual não apresenta estados disponíveis para os elétrons, sendo o intervalo de energia entre a BV e a BC mais comumente conhecido como energia de gap ou band gap do material [34, 36, 37].

Nos sólidos cristalinos, geralmente, a luminescência está diretamente relacionada com os denominados centros luminescentes. Estes centros luminescentes apresentam-se na forma de defeitos pontuais da rede cristalina, especificamente impurezas ou íons dopantes, os quais podem promover o surgimento de estados eletrônicos que tipicamente localizam-se dentro da banda proibida. A presença de níveis localizados na região de gap constitui um dos fatores determinantes na forma como um sólido absorve e emite radiação, modificando suas propriedades ópticas [38, 39].

O mecanismo da luminescência pode ser dividido em duas etapas distintas e correlacionadas que são: excitação e emissão. A primeira consiste na absorção da radiação incidente pelos elétrons em estados de menor energia do sistema. Considerando-se a energia

da radiação incidente, bem como a estrutura eletrônica e a presença de centros luminescentes no sólido, o processo de excitação pode ocorrer de diferentes formas [38–40].

No caso em que o fóton possui energia igual ou superior a energia de gap do material, os elétrons da BV absorvem radiação e são elevados para estados eletrônicos da BC deixando um buraco na BV, o que resulta na formação do chamado par elétron-buraco. Por outro lado, quando a energia da radiação incidente é menor que a energia de gap do sólido, somente os níveis de energia que se encontram na banda proibida participam do processo. Com isso, a excitação localiza-se no centro luminescente, os quais são responsáveis pelos estados eletrônicos disponíveis na região de gap.

A etapa de emissão é gerada pela transição eletrônica do elétron excitado retornando ao estado fundamental. Levando em consideração as formas de excitação mencionadas anteriormente, a emissão pode ocorrer pela recombinação direta do par elétron-buraco ocasionando uma transição denominada inter-banda, ou ainda pelo decaimento do centro luminescente liberando energia em forma de luz [35, 38–40].

Existem diversas classificações para o fenômeno de luminescência sendo cada uma delas basicamente caracterizadas pelo tipo de energia utilizadas na excitação do material. Catodoluminescência é assim definida quando a excitação ocorre por feixe de elétrons; a eletroluminescência está associada a excitação por corrente elétrica; quimiluminescência por energia química; a bioluminescência por energia bioquímica; triboluminescência e mecanoluminescência por energia mecânica; termoluminescência excitação por energia térmica, sonoluminescência por ondas sonoras e assim por diante. Entretanto, os processos mais comuns abordados em estudos sobre materiais luminescentes são os de fotoluminescência e radioluminescência [34, 35].

A fotoluminescência é o processo de emissão resultante da excitação por fótons de luz que podem estar compreendidos na faixa do ultravioleta, passando pelo visível, e chegando até o infravermelho próximo. O mecanismo de fotoluminescência para um fósforo que tem sua emissão radiativa associada a um centro luminescente, como por exemplo um íon dopante, está ilustrado na Figura 1. Neste esquema, os fótons de luz incidente são absorvidos pelo ativador e os elétrons do nível fundamental são elevados a um nível de maior energia do estado excitado. Neste estágio, os elétrons podem decair por meio de um conjunto de níveis vibracionais através de transições não-radiativas, as quais ocorrem em forma de vibrações da rede ou emissão de fônons, e assim atingem um nível menos energético do estado excitado. Após esta etapa, o processo é finalizado com o decaimento dos elétrons para o nível fundamental emitindo luz. Tal radiação emitida tem um comprimento de onda maior do que aquela absorvida na excitação, devido à perda de energia não-radiativa. Isso ocasiona um deslocamento da energia de emissão em relação a excitação, o qual é denominado deslocamento Stokes [34, 38, 39].





Já o processo de radioluminescência é caracterizado pela emissão de luz visível quando um material é exposto à radiação eletromagnética de alta energia, tais como os raios X, a qual é capaz de ionizar o meio absorvedor. Os materiais que apresentam tal mecanismo de luminescência são chamados cintiladores [36]. De forma geral, o processo de emissão radioluminescente, também denominado de cintilação, em fósforos inorgânicos, pode ser dividido em três etapas: conversão, transporte e luminescência (Figura 2.2). Na etapa inicial de conversão, haverá absorção da radiação incidente, que devido sua alta energia será capaz de gerar um grande número de pares elétrons-buracos no sólido. Este estágio primário é seguido da multiplicação de elétrons e buracos através de decaimento radiativo (raios X característico) e não radiativo (emissão de elétron Auger), ocasionando uma avalanche de ionizações. A etapa de transporte é caracterizada pela migração dos portadores de carga através da estrutura eletrônica do material. Quando a energia de elétrons e buracos se torna menor que o limite de ionização ocorre o efeito denominado como termalização, no qual os portadores de carga perdem energia de forma não radiativa devido a interação com vibrações da rede. Com isso, elétrons e buracos se movem para o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, respectivamente. Neste estágio do processo, os centros luminescentes podem ser excitados pela captura sequencial de elétrons e buracos ou ainda pela energia gerada na recombinação destes. A etapa final do processo, a luminescência, consiste no decaimento radiativo do centro luminescente produzindo a emissão de luz visível [41–43].



**Figura 2.2:** Representação esquemática das etapas do processo de cintilação (Absorção e multiplicação; Transporte; Luminescência) em um sólido cristalino (Fonte: [46]).

## 2.2 ÍONS TERRAS RARAS

A família terra rara corresponde a um grupo de 17 elementos químicos constituído pela série lantanídea, também conhecida como bloco 4f, que se estende do lantânio (Z = 57) ao lutécio (Z = 71), com o acréscimo de ítrio (Z = 39) e escândio (Z = 21). Estes últimos não possuem orbital 4f, porém estão inclusos nesta família por exibirem propriedades químicas semelhantes a dos lantanídeos, como a proximidade do valor de raio iônico e, principalmente, pelo fato de seus elétrons mais externos apresentarem configuração (n–1)d<sup>1</sup>ns<sup>2</sup>.

Apesar do termo "terra rara", estes elementos podem ser encontrados na crosta terrestre em concentrações maiores em comparação a outros metais mais comuns, como por exemplo níquel, cobre e platina. Dessa forma, tal nomenclatura é considerada imprópria e refere-se especificamente a extrema dificuldade de separação destes elementos para a obtenção de espécies relativamente puras [44, 45].

De forma geral, os elementos terra rara que compõem a série dos lantanídeos apresentam-se no estado iônico trivalente, sendo este o mais estável termodinamicamente. No entanto, a forma divalente também pode ser obtida para Nd, Sm, Eu, Dy, Tm e Yb, assim como a tetravalente para Ce, Pr e Tb. A configuração eletrônica dos lantanídeos tem como

base o átomo de Xenônio, podendo ser escrita como:  $[Xe]4f^n5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ , onde n pode variar de 0 a 14. Em contraste, para os terra rara a parte da série lantanídea, Sc e Y, a configuração eletrônica mais estável é dada por,  $[Ar]3d^14s^2$  e  $[Kr]4d^15s^2$ , respectivamente [44, 45].

No átomo de lantânio (n = 0), o qual inicia a série lantanídea na tabela, a camada 5d possui menor energia que a 4f, o que resulta em uma configuração [Xe]6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>. A medida que o núcleo recebe a adição de mais prótons, a camada 4f é rapidamente contraída e torna-se mais estável que o orbital 5d. Por essa razão, o átomo de Ce (n = 1) tem configuração [Xe]6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>1</sup> e a tendência continua do Pr (n = 3) seguindo até o Eu (n = 7), onde neste intervalo a configuração será [Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>n</sup> (n = 3 – 7). Entretanto, devido à alta estabilidade da camada 4f semipreenchida o elétron seguinte é adicionado no orbital 5d, resultando numa configuração [Xe]6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>7</sup> para o Gd. No entanto, o padrão anterior é retomado para a sequência de átomos do Tb até o Yb apresentando configuração [Xe]6s<sup>2</sup>4f<sup>n</sup> (n = 10 – 14). O último da série é o Lu, o qual possui a camada 4f totalmente preenchida, logo com configuração [Xe]6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>14</sup> [44, 45].

Esta peculiar configuração eletrônica constitui uma característica físico-química essencial dos lantanídeos que é o preenchimento gradual do orbital 4f com o aumento do número atômico, o que confere a estes íons propriedades ópticas e magnéticas únicas. A camada 4f, por sua vez, é considerada de natureza interna, pois é blindada eletronicamente pelos orbitais 5s e 5p completamente preenchidos. Com isso, os orbitais 4f não se sobrepõem com orbitais de ligantes, não participando significativamente da ligação.

A consequência dessa blindagem é a fraca interação dos elétrons com o meio, resultando em propriedades espectroscópicas praticamente independentes do ambiente químico. Isso está evidenciado nas transições ópticas atribuídas a elétrons 4f, as quais apresentam bandas de absorção e emissão estreitas e bem definidas. A exceção ao efeito de blindagem nos lantanídeos são La, com orbital 4f vazio, Lu, com orbital 4f completamente preenchido e o Ce, que possui apenas um elétron 4f [44–46].

Uma outra característica importante dos lantanídeos é que ao longo da série do La ao Lu, à medida que o número atômico aumenta há uma redução do raio atômico. Isso por que, o preenchimento do orbital 4f de caráter interno provoca uma maior repulsão entre os elétrons da camada. Entretanto, este efeito é superado pelo aumento da carga nuclear efetiva, a qual passa a exercer uma atração mais intensa sobre os elétrons mais externos dos orbitais 5s e 5p, o que resulta na contração da nuvem eletrônica e, consequentemente, na redução do raio atômico. Tal comportamento observado é denominado de "contração lantanídea" [34, 38, 45].

## 2.3 LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS TR<sup>3+</sup>

A luminescência observada nos fósforos, resulta tipicamente de transições eletrônicas entre níveis de energia de um determinado centro emissor, como um íon dopante, tendo sua ocorrência e intensidade explicadas pela interação entre o campo eletromagnético da radiação e a matéria. Conceitualmente, essas transições são originadas por meio de interações decorrentes de mecanismos físicos diretamente associados a natureza da luz, sendo os principais o operador dipolo elétrico e o operador dipolo magnético. Entretanto, as transições ópticas podem ser comumente distinguidas pela sua probabilidade de ocorrência, a qual depende essencialmente das restrições impostas pelas regras de seleção espectroscópicas [34, 38, 40].

Estas regras classificam as transições como permitidas ou proibidas e basicamente as principais são: regra de seleção de spin e a regra de Laporte. A regra de multiplicidade de spin, como também é chamada, determina que transições entre estados de mesma multiplicidade de spin ( $\Delta S = 0$ ) são permitidas, caso contrário ( $\Delta S \neq 0$ ) as transições são ditas proibidas. Contudo, a regra de maior impacto no estudo espectroscópico de materiais luminescentes é a regra de Laporte, a qual estabelece que transições pelo mecanismo dipolo elétrico entre estados de mesma paridade são proibidas. Este é o caso de transições entre subníveis *s*–*s* e *d*–*d*, uma vez que apresentam mesmo valor de *l*, ou seja, ocorrem dentro de uma mesma configuração [38, 40, 47–49].

A luminescência dos íons terras raras, especificamente os íons lantanídeos ( $Ln^{3+}$ ), em sua grande maioria, é decorrente de transições do tipo f - f por meio do operador dipolo elétrico e, portanto, proibidas pela regra de Laporte. No entanto, tal regra de seleção é estritamente válida apenas para o íon livre, de modo que, quando um íon lantanídeo é incorporado em um ambiente cristalino, a depender da simetria, a restrição imposta pela regra passa a ser violada.

Os níveis eletrônicos dos íons  $Ln^{3+}$  resultam das interações dentro configuração 4f<sup>n</sup>, tais como a interação Coulombiana, a qual gera os termos espectroscópicos <sup>2S+1</sup>L, assim como a interação spin-orbita, descrita pelo acoplamento entre o momento angular total L e o momento angular de spin S, dando origem ao momento angular total J, de onde vem os termos espectroscópicos <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub>. Contudo, quando inserido em um hospedeiro, a interação com o campo cristalino gerado pelos íons vizinhos ocasiona um novo desdobramento nos níveis de energia do íon  $Ln^{3+}$ , onde o número de níveis é dado por 2J+1. Esse desdobramento adicional nos níveis da configuração 4f<sup>n</sup>, constitui um fator crucial para ocorrência das transições f - f e,

consequentemente, para a relaxação da regra de paridade. Isso por que, a ação do campo cristalino remove a simetria esférica do íon livre, promove a mistura de estados eletrônicos de configurações superiores (incluindo estados 5d) de paridade oposta e assim a regra de Laporte é violada [47–49].

Porém, vale ressaltar que tal efeito deve ocorrer apenas quando o íon  $Ln^{3+}$  encontrase em um sítio não-centrossimétrico (sem centro de inversão). No caso contrário, isto é, o íon incorporado em sítio centrossimétrico (com centro de inversão), a paridade dos estados permanece bem definida e as transições obedecem a rigidez da regra de seleção [48–50].

A emissão luminescente observada nos lantanídeos é caracterizada por linhas estreitas e bem definidas, o que se deve a fraca interação dos elétrons opticamente ativos com o campo cristalino, uma vez que o orbital 4f é blindado eletronicamente pelo os orbitais 5s5p. Entretanto, tem-se como exceção o íon Ce<sup>3+</sup>, o qual tem sua atividade luminescente oriunda da peculiar transição 5d - 4f, logo, permitida pela regra de Laporte, apresentando-se na forma de uma banda larga e de alta intensidade [37, 39, 40].

Em virtude do grande número de níveis de energia gerados na configuração  $4f^n$ , a emissão de luz proveniente dos íons da série lantanídea (com exceção do Lu e La) engloba uma larga faixa do espectro eletromagnético, estendendo-se desde o ultravioleta até o infravermelho. Por essa razão, os  $Ln^{3+}$  são extensivamente utilizados em diversas aplicações tecnológicas, especialmente aqueles que tem sua emissão na região visível. Dentre estes, certamente o  $Eu^{3+}$ , tem maior notoriedade, uma vez que apresentam propriedades ópticas e espectroscópicas atrativas. No presente trabalho, tais propriedades identificadas no íon mencionado foram exploradas em detalhes e são abordadas brevemente a seguir.

**Ì**ons de  $Eu^{3+}$  Na classe dos lantanídeos, o európio trivalente é o mais estudado devido a sua relevância em diversas aplicações industriais e tecnológicas. O Európio possui 60 elétrons, dos quais 6 estão presentes no orbital 4f, de onde surgem seus níveis de energia. Este íon é bem conhecido por sua intensa luminescência na região espectral vermelha, a qual é atribuída as transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (onde, J = 0 - 6), do estado excitado  ${}^{5}D_{0}$  para os níveis J do termo fundamental  ${}^{7}F$ . Geralmente, as linhas de emissão mais intensas originam-se nas transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1,2,4}$ , localizadas na região entre 580 a 720 nm. O íon Eu<sup>3+</sup> é de extrema importância do ponto de vista teórico sendo considerado uma sonda espectroscópica devido à forte correlação entre a simetria do sítio ocupado pelo íon e seu correspondente espectro de emissão, o que permite a obtenção de informações simetria local a partir da característica de suas transições. A exemplo disso, como o estado  ${}^{7}F_{0}$  fundamental e o primeiro estado excitado  ${}^{5}D_{0}$  não são degenerados sob qualquer simetria, o número de linhas de emissão observadas para a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , indica o número de sítios ocupados pelo Eu<sup>3+</sup> em uma matriz. Já a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  é permitida pelo mecanismo dipolo magnético e deve ocorrer para qualquer tipo de simetria pontual, sendo considerada amplamente independente do ambiente químico e sua intensidade é invariante no espectro. Além disso, quando sua intensidade de emissão é dominante em relação as outras transições, indica que o Eu<sup>3+</sup> ocupa sítios de alta simetria (centrossimétrico). Por outro lado, a transição ocasionada pelo mecanismo dipolo elétrico é chamada "hipersensível", o que significa que sua intensidade é muito mais influenciada pela simetria local do íon Eu<sup>3+</sup> e a natureza dos ligantes. Quando essa transição é dominante no espectro tem-se uma evidência de que o Eu<sup>3+</sup> ocupa sítios de baixa simetria (não-centrossimétrico). Considerando tal particularidade, a razão entre as intensidades das transições dipolo elétrico e dipolo magnético é comumente utilizada para estimar mudanças de simetria local em torno do Eu<sup>3+</sup>, sendo este parâmetro resultante, geralmente, denominado Razão Assimétrica [47, 49, 50].

## 2.4 MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO

A técnica sol-gel é vista como uma das principais rotas de síntese empregadas na produção de diferentes tipos materiais sólidos, desde cerâmicos, filmes, materiais híbridos, vítreos e compósitos. O processo sol-gel está relacionado a uma determinada modalidade de síntese de materiais que esteja associada com a ocorrência da transição do sistema sol, para uma fase gel. O termo sol corresponde a uma suspensão coloidal de partículas sólidas estáveis em um fluido, ao passo que o termo gel pode ser definido como um sistema de estrutura rígida constituída a partir de partículas coloidais agregadas que formam cadeias poliméricas, de modo que a fase líquida se mantém armazenada nos interstícios da estrutura. Tradicionalmente, os compostos precursores utilizados nesta metodologia são os da família de metalorgânicos, onde enquadram-se os conhecidos alcóxidos metálicos. A rota que tem estes alcóxidos como reagentes de partida é a mais comum e difundida entre os pesquisadores, sendo denominada de sol-gel convencional e baseia-se em reações químicas de hidrólise e condensação [52–54].

Em comparação com rotas de síntese tradicionais, como reação de estado sólido, o processo sol-gel mostra-se mais vantajoso para a obtenção de diversos materiais, por demandar menor tempo e menor temperatura de síntese, permitindo a produção de materiais com boa homogeneidade e elevado grau de pureza, além do melhor controle do tamanho de partícula [54, 55]. No entanto, o alto custo dos reagentes empregados, além da possibilidade

produzirem resíduos tóxicos nocivos ao meio ambiente, são as principais limitações desta metodologia. Por esse motivo, a busca por novas modalidades de síntese tornou-se essencial para a otimização na produção de materiais e também visando atender a demanda ecológica e econômica [55–57].

Neste contexto, nos últimos anos tem sido notável o desenvolvimento de uma diversidade de metodologias de síntese que se baseiam nas etapas do processo sol-gel, porém utilizando outros tipos de compostos químicos em substituição aos alcóxidos metálicos do modelo convencional. Esta nova modalidade de síntese foi denominada rota sol-gel modificada e tem ganhado espaço na produção de diferentes materiais cristalinos, sendo adotada por vários autores por demonstrar simplicidade e boa eficiência [29, 30, 57, 58].

Existe uma vasta gama de compostos orgânicos que têm sido empregados no sol-gel modificado, as quais basicamente desempenham a mesma função dos tradicionais alcóxidos durante a síntese, que é promover a complexação dos íons metálicos. Tipicamente, esses agentes naturais ou sintéticos detêm em suas estruturas química várias classes de radicais orgânicos oxigenados, tais como as hidroxilas, carboxilas, carbonilas, entre outras. Estes grupos funcionais, atuam como agente quelante, tendo a facilidade de estabelecer ligações covalentes com espécies metálicas em solução promovendo sua estabilização, complexação e coordenação durante o processo de síntese [57, 59].

Dessa forma, várias substâncias que se enquadram nesse perfil têm sido utilizadas pela comunidade científica. Um dos primeiros a ser utilizado para tal finalidade foi o álcool polivinílico, conhecido com PVA. O álcool polivinílico de fórmula química  $[C_2H_4O]_n$  é um tipo de polímero sintético solúvel em água, que ao serem adicionados na solução de nitratos no processo de síntese, os grupos OH– das cadeias do polímero são capazes de solvatar os íons metálicos da solução, formando hidróxidos metálicos [62, 63]. Vários autores tem relatado a eficiência do PVA como agente quelante no método sol gel [64–66].

Além do PVA, diversos trabalhos têm abordado outros compostos químicos no método síntese de materiais. A exemplo disso, Klinkaewnarong et al. [67] e também, Sangeetha et al. [58] sintetizaram, respectivamente, nanocristais de hidroxiapatita e nanopartículas de ZnO, utilizando uma solução extraída de folhas da planta Aloe Vera. Nessa mesma linha, Samat et al. [68] também sintetizaram nanoparticulas de ZnO, utilizando extrato da fruta Citrus aurantifolia.

Recentemente, Gomes et al. [61] sintetizaram  $Y_2O_3:Nd^{3+}$  utilizando matéria orgânica natural encontrada em água de rio. Outro tipo de agente natural bastante utilizado com esse propósito é a água de coco, a qual é constituída de proteínas e carboidratos, sendo a maior

proporção de glicose, frutose e sacarose, que possuem estrutura molecular propícia para esta finalidade. A rota que faz uso da água de coco é denominada sol-gel proteico e tem sido explorada por vários autores na síntese de diversos compostos inorgânicos [69, 70].

Nesta perspectiva, uma nova vertente da rota sol-gel modificada que merece destaque emprega a glicose como agente quelante. A glicose é um tipo de açúcar simples classificado como monossacarídeo, considerando a complexidade de sua cadeia molecular. Este carboidrato é a molécula base para a formação de outros açucares complexos, como por exemplo o amido. A formula química da glicose é  $C_6H_{12}O_6$  e por ser constituída por seis carbonos é classificada como hexose [71]. Essa estrutura molecular tem demonstrado boa eficiência no processo de síntese, como relatam os trabalhos de Liu et al. [72], Hora et al. [34], Nascimento et al. [33] e Silva et al. [73].

Tendo em vista os bons resultados apresentados pela glicose, a tendência é que outros carboidratos complexos que tenham a glicose como molécula base, possam apresentar a mesma capacidade ou ainda terem um melhor desempenho como agente quelante no sol-gel modificado. A lactose, por exemplo, enquadra-se neste perfil. Classificado como dissacarídeo, a lactose apresenta formula química  $C_{12}H_{22}O_{11}$  sendo constituída pela junção da glicose e da galactose, combinadas por ligação covalente do tipo glicosídica.

Indo além, outro tipo de estrutura química a ser destacada é a maltodextrina. Resultante da hidrólise parcial do amido com valor de dextrose menor que 20, a maltodextrina tem formula molecular ( $C_6H_{10}O_5$ )n (onde, 2 < n < 20) e consiste em uma mistura de oligômeros amplamente lineares de moléculas de glicose com grande distribuição de peso molecular entre polissacarídeos e oligossacarídeos [67–69]. Segundo Bell et al. [74], a maltodextrina formam estruturas supramoleculares em soluções aquosas, e com isso poderiam atuar tanto como o agente redutor químico quanto como o agente estabilizador coloidal, simplificando a formação de nanopartículas de Ag.



Figura 2.3: Estrutura química dos açucares utilizados na síntese (a) Glicose, (b)Lactose e (c) Maltodextrina (onde *n* é o valor de Dextrose)

#### 2.5 ALUMINATO DE TERRA RARA garnet (TR<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)

A palavra inglesa *garnet* origina-se do latim "Granatum", que significa muitos grãos e está relacionada com a fruta romã, a qual possui muitas sementes vermelhas que se assemelham a algumas das pedras preciosas granadas vermelhas escuro em estrutura e cor. A história das *garnets* remonta à Idade do Bronze, pois têm sido usadas há milhares de anos como abrasivos, devido à sua dureza, e como gemas, devido ao seu alto índice de refração e bela coloração por meio da incorporação de íons de metais de transição [5, 70].

A fórmula geral para compostos *garnets* é escrita como: {A}<sub>3</sub>[B]<sub>2</sub>(C)<sub>3</sub>O<sub>12</sub> onde A, B e C são cátions dispostos em diferentes sítios de simetria. Uma variedade de classes e compostos derivam dessa fórmula, sendo que as mais difundidas pela comunidade científica são as granadas de alumínio, em especial as que trazem os íons terra raras na sua estrutura [5, 70, 71]. Nesta composição, seguindo a formula geral,  $A = TR^{3+}$  (onde TR indica o íon terra rara) e B = C = Al<sup>3+</sup>, porém acomodados em simetrias diferentes. Logo, a composição química dessa classe das granadas é expressa como TR<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, constituindo uma família de compostos inorgânicos que tem sido alvo de diversos estudos nos últimos anos, sendo a maioria destes, voltados para a sua aplicação como dispositivos emissores de luz, lasers e cintiladores. Este grupo de materiais possui excelente estabilidade química e física, alta resistência à fluência, isotropia óptica, etc. Além disso, apresentam-se como sólidos de band gap largo, boa transparência óptica e assim, são vistos como matrizes hospedeiras adequadas para incorporação de íons luminescentes, especialmente os TR<sup>3+</sup> [7, 22, 72, 73].

Os compostos da família TR<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, também chamados aluminatos de terra raras *garnet*, possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, pertencente ao grupo espacial Ia3d, com parâmetros de rede a = b = c = 12,0937 A,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ , contendo 160 átomos na célula unitária (primitiva), onde os íons TR<sup>3+</sup> ocupam sítios 24c, com simetria pontual *D*<sub>2</sub>, número de coordenação igual a 8 e os íons de oxigênio ocupam sítios 96h. Os átomos de Al podem residir em duas posições atômicas diferentes: sítios 16a com uma simetria pontual octaédrica (C<sub>3i</sub>, 40%; número de coordenação igual a 6) e sítios 24d com simetria pontual tetraédrica (S<sub>4</sub>, 60%; número de coordenação igual a 4). Assim, tal estrutura garnet pode ser vista como um sistema construído através do compartilhamento de aresta dos poliedros do tipo Al–O, com os íons Ln<sup>3+</sup> residentes em interstícios dodecaédricos [7, 22, 72, 73].



Figura 2.4: Estrutura cristalina do TRAG (Fonte: [77])

Dentro do grupo dos aluminatos *garnet*, o mais explorado é o YAG, devido suas excelentes propriedades químicas, físicas e luminescentes quando dopado com diferentes  $TR^{3+}$ . No entanto, alguns autores relatam deficiências desse material, como a falta de intensidade espectral na região do vermelho e ainda em relação seu desempenho como cintilador, o YAG tem baixa densidade, o que reduz sua eficiência na absorção de radiação ionizante [12, 15, 18]. Neste contexto, outro material que ganha destaque na família dos aluminatos *garnet* é o (GAG), o qual apresenta vantagens em relação ao YAG quanto a aplicação como cintilador, devido ao íon Gd<sup>3+</sup> ter peso atômico muito maior que o  $Y^{3+}$  fazendo com que o GAG detenha maior poder de absorção da radiação [12, 18].

Além disso, o GAG tem a especial capacidade de acomodar íons TR<sup>3+</sup> em sua estrutura e diversos autores vem explorando as potencialidades desse material quando dopado com estes íons. TENG et al. [18], estudaram o GAG dopado com Tb<sup>3+</sup> obtendo fortes emissões na região verde em 544nm após excitação com radiação UV, as quais foram relacionadas a transferência de energia entre Gd<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. TANG et al. [3], observaram o processo luminescente de conversão ascendente a partir do fósforo GAG dopado com Yb<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup>, sendo este mesmo fenômeno também verificado por LI et al. [81] no estudo do GAG dopado com Yb/Er. Teng et al. [82], obtiveram o GdAG:Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, constatando uma eficiente transferência de energia entre Gd<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>, resultando em um fósforo com emissão ajustável variando na região entre verde, amarelo e vermelho de acordo com o conteúdo dos dopantes adicionados a matriz. Li et al. [7] estudaram o sistema GdAG:Tb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> confirmando a boa transferência de energia entre Gd<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>,

 $Tb^{3+}/Ce^{3+}$  sob diferentes excitações (275, 338 e 457 nm), obtendo um material promissor para dispositivos de iluminação, cintilação e displays ópticos.

Quanto ao método de produção dos compostos TR<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> a síntese de estado sólido tradicionalmente é a mais utilizada. Porém, nos últimos anos outras metodologias tem ganhado espaço na obtenção destes materiais e, em particular, o GAG rotas como síntese por combustão, co-precipitação, Pechini e sol-gel tem sido utilizadas [3, 8, 9, 18]. Dentre as mencionadas, destaca-se o processo sol-gel por constituir uma metodologia extremamente eficiente para aquisição de materiais nanométricos, com boa homogeneidade química e alto grau de pureza. No entanto, as principais limitações desta rota estão associadas aos alcoxidos metálicos empregados como agente complexante, os quais requerem um longo tempo de processamento, além de possuírem um alto custo econômico. Por essa razão, nos últimos anos, vários agentes naturais e sintéticos vêm sendo utilizados para substituir os alcoxidos tradicionais. Um ótimo exemplo é a glicose, um tipo de açúcar que possui uma estrutura química propicia para estabilizar e complexar íons metálicos, favorecendo o processo de formação do produto final. Dessa forma, a glicose anidra, assim como outros tipos de açucares de estrutura química similar, pode ser empregada como agente quelante satisfatório em uma rota de síntese baseada no processo sol-gel.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

## 3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

## 3.1.1 Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> PURO E DOPADO COM EURÓPIO PRODUZIDO COM GLICOSE, LACTOSE OU MALTODEXTRINA

As amostras do composto  $Gd_3Al_5O_{12}$  puro e dopado com európio foram preparadas pelo método sol-gel modificado, utilizando os açucares glicose, lactose e maltodextrina como agentes quelantes. Os reagentes de partida utilizados foram Nitrato de Gadolínio (Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99,9%), Cloreto de Alumínio (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99%), Nitrato de Európio (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99,9%), além da glicose anidra (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Neon, 99,5%), D(+) Lactose (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>.H<sub>2</sub>O, Vetec, 99,5%) e Maltodextrina ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, n = 4,0 – 7,0).

Inicialmente, foram produzidas as amostras do composto puro. Na primeira etapa da produção, os sais precursores nitrato de gadolínio e cloreto de alumínio, foram pesados, em recipientes separados, com o auxílio de uma balança de precisão e logo após todos foram dissolvidos em 20 mL de água destilada a uma concentração de 0,1 g/mL. Foram preparadas três soluções de partida, cada uma correspondente aos diferentes agentes quelantes: GL, LA e MD.

Em seguida, as soluções resultantes foram colocadas sob agitação contínua e, simultaneamente, aquecidas a uma temperatura de 180 °C durante 3h para secagem da fase líquida, obtendo-se um xerogel. Por fim, os xerogéis foram colocados em cadinhos de Alumina e levados para calcinação em forno tipo mufla a temperatura de 1000 °C por 2 horas com o intuito de obter a cristalização do material.

Após a preparação do material puro foram produzidas as amostras do  $Gd_3Al_5O_{12}$  dopadas com európio, na concentração de 1 mol%, utilizando glicose, lactose ou maltodextrina como agente quelante. Neste caso, foi realizada a introdução do dopante na etapa de síntese substituindo gadolínio por európio na concentração citada acima, onde seguiu-se a fórmula química  $Gd_{3-x}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>x</sub>, sendo x = 0,03.

O procedimento utilizado para a obtenção das amostras foi o mesmo descrito anteriormente, porém utilizando como sais precursores Nitrato de Gadolínio, Cloreto de Alumínio e Nitrato de Európio. Após a etapa de síntese, todas as amostras produzidas foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização estrutural e óptica, as quais serão descritas a seguir.

### 3.1.2 (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> DOPADO COM EURÓPIO PRODUZIDO COM PVA

As amostras do composto  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$  dopadas com Eu<sup>3+</sup> foram preparadas pelo método sol-gel modificado utilizando PVA (Proquímicos) como agente complexante. Os sais precursores utilizados na produção das amostras foram: Nitrato de Gadolínio  $(Gd(NO_3)_3.6H_2O, Sigma-Aldrich, 99,9\%)$ , Nitrato de Alumínio  $(Al(NO_3)_3.6H_2O, Sigma-$ Aldrich, 99,9%), Nitrato de Ítrio  $(Y(NO_3)_3.6H_2O, Sigma-Aldrich, 99,9\%)$  e Nitrato de Európio  $(Eu(NO_3)_3.5H_2O, Sigma-Aldrich, 99,9\%)$ . Os cálculos estequiométricos foram realizados através das massas molares dos reagentes descritos acima e do composto a ser produzido. Neste grupo de amostras, seguiu-se a fórmula  $(Y_{2,97-x}Gd_x)Al_5O_{12}:Eu_{0,03}$ , onde x = 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 e 2,97, para a realização da substituição dos sítios de Ítrio por Gadolínio e com isso, foi possível obter as massas (em grama) de cada reagente utilizado na síntese. A concentração de Európio foi mantida fixa em 1%.

Inicialmente, uma solução de PVA (concentração de 0,1 g/ml) foi preparada separadamente dissolvendo o álcool em água destilada a uma temperatura de cerca de 100 °C. Em seguida, os reagentes de partida após pesagem em balança de precisão, foram dissolvidos em água destilada e depois colocados sob agitação. Neste momento, a essa solução dos reagentes foi adicionado de forma paulatina pequenas porções da solução preparada com PVA. Após te processo a solução final obtida permaneceu em agitação por cerca de 6h a uma temperatura de 100 °C, até a formação de um gel viscoso e denso. Este gel foi posteriormente seco a 100 °C durante 24 h. O pó precursor resultante foi homogeneizado e finalmente calcinado a temperatura de 1000 °C durante 2h para a cristalização do material. Assim como as amostras anteriores, após a etapa de síntese, todo material produzido foi submetido a diferentes técnicas de caracterização estrutural e óptica.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

## 3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda, movimentando-se em determinada direção, atinge um conjunto de obstáculos dispostos com espaçamento regular e periódico entre os mesmos, considerando-se que o comprimento de onda seja da mesma ordem de grandeza das distancias entre os obstáculos que atuarão como centros de dispersão. Essa característica é encontrada em sólidos cristalinos, os quais possuem um arranjo atômico periódico, constituído de planos cristalinos regularmente espaçados, de modo que átomos dessa estrutura podem atuar como centros de espalhamento.

Em 1912, o físico alemão Von Laue (1879-1960) raciocinou que, se os raios X fossem ondas eletromagnéticas de comprimento de onda aproximadamente igual à distância interatômica em cristais e se os cristais fossem compostos de átomos regularmente espaçados que poderiam atuar como centros de dispersão para os raios X, então deveria ser possível difratar raios X por meio de cristais [77, 78].

Posteriormente, ainda em 1912, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg apresentaram uma explicação simples para o fenômeno da difração de raios X, formulando uma equação através da qual seria possível determinar os ângulos em que seriam encontrados os picos de difração. No modelo proposto pelos Bragg, o cristal é constituído por planos de átomos espaçados de uma distância *d*, de maneira que ao incidirem sobre este cristal os raios X são refletidos especularmente em todos os planos e os picos observados são formados pela interferência construtiva dos raios X refletidos [77–79].

A figura 3.1 ilustra o processo de difração de raios X em um cristal, onde é considerado uma família de planos paralelos separados por uma distância d. No esquema apresentado, a diferença de percurso entre os raios refletidos por planos adjacentes pode ser expressa por  $2dsen\theta$ , onde é o ângulo de incidência.



Figura 3.1: Ilustração da difração de raios X em um sistema cristalino (Fonte: RAHAMAN, 2003)

Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando essa diferença de percurso é igual a um número inteiro de comprimento de onda, o que pode ser representado pela equação abaixo:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

Essa é a relação formulada pela primeira vez por W. L. Bragg e é conhecida como lei de Bragg, que constitui a condição essencial que deve ser cumprida para que a difração ocorra, onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é a ordem de reflexão, d é a distância interplanar da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X [77–79].

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é considerada fundamental na caracterização de materiais, tendo como principal funcionalidade a análise e identificação de estruturas cristalinas. No presente estudo, a estrutura cristalina das amostras do Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> puro e dopado com európio produzidas diferentes agentes quelantes foi investigada por medidas de DRX, utilizando-se um equipamento difratômetro, localizado no laboratório do NUPEG da UFS, modelo *BRUKER* com radiação de Cobre (Cu) K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  Å), em um intervalo de varredura 20 de 15 a 75°. No caso das amostras (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopadas com Eu as medidas de DRX foram realizadas um equipamento em difratômetro da marca Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, usando radiação de Cobalto (Co) K $\alpha$ , operando no regime 40 kV/40 mA, num intervalo de 10° a 90°.

#### 3.2.2 REFINAMENTO REITVELD

O método de Reitveld foi criado por Hugo Rietveld entre os anos de 1961 e 1964, durante seus estudos na University of Western Austrália. A princípio, este método foi desenvolvido originalmente para refinar estruturas cristalinas a partir de padrões de difração de nêutrons, porém posteriormente esta metodologia foi estendida ao uso de padrões de difração de raios X. O método Rietveld, é considerado um procedimento de minimização matemática complexo, que usa os dados de intensidade já obtidos por meio de medidas de difração de raios X para refinar e determinar um perfil cristalográfico mais confiável da amostra [80, 81].

Basicamente, o que é realizado nos cálculos dessa metodologia de refinamento é o ajuste dos parâmetros estruturais, o qual é baseado na comparação entre os dados do padrão de difração experimental com um perfil teórico referente ao material investigado, até que seja obtida uma boa relação de convergência entre os parâmetros refinados. A técnica de otimização matemática para a minimização da diferença entre os dados teóricos e experimentais é o conhecido método e mínimos quadrados [88].

O refinamento Rietveld minimiza R, dado pela equação abaixo, que é a soma das diferenças ponderadas e quadradas entre as intensidades observadas e calculadas em cada

ponto em um padrão de difração de raios X, sendo esse procedimento de minimização de R dado pelo método de mínimos quadrados [83, 82].

$$R = \sum_{i} w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2$$

onde yi(obs) e yi(calc) são as intensidades observadas e calculadas em um ponto *i*,  $w_i$  é o peso atribuído a cada intensidade. A avaliação do ajuste obtido durante o refinamento segue como critérios a evolução dos parâmetros de confiança, também chamados de R-fatores. Dentre eles, os mais usuais nas análises por Rietveld são:  $R_{wp}$  (Fator de perfil ponderado),  $R_B$  (Fator de Braag) Rexp (máximo de qualidade esperado do refinamento) e  $\chi^2$  (Fator qualidade do ajuste).

$$R_{wp} = 100 \left( \frac{\sum_{i} \mathbf{wi} |\mathbf{yi}(\mathbf{obs}) - \mathbf{yi}(\mathbf{calc})|^{2}}{\sum_{i} \mathbf{wi} |\mathbf{yi}(\mathbf{obs})|^{2}} \right)^{1/2}$$

$$R_{B} = 100 \left( \frac{\sum_{i} \mathbf{wi} |\mathbf{yi}(\mathbf{obs}) - \mathbf{yi}(\mathbf{calc})|}{\sum_{i} \mathbf{wi} |\mathbf{yi}(\mathbf{obs})|} \right)$$

$$R_{exp} = \left( \frac{N - P}{\sum_{i} \mathbf{wi} |\mathbf{yi}(\mathbf{obs})|} \right)^{1/2}$$

$$\chi^{2} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

onde N é o número de pontos observados e P o número de parâmetros refinados [80-83].

Diversos parâmetros estruturais podem ser obtidos a partir do método de Rietveld, como por exemplo, as posições dos átomos na rede, números de ocupação, determinar os parâmetros de rede, além da quantificação de fases. A análise de quantificação de fase com base em padrões de difração de raios X calculados é um crescimento natural do método de Rietveld em que o fator de escala refinado (S) para cada fase cristalina está relacionado à quantidade da composição presente em uma amostra [81,82]. Outro tipo de informação estrutural relevante fornecida pelo método de Reitveld é a largura dos picos formados no difratograma, a qual pode ser simulada nas etapas do refinamento, sendo os valores gerados a partir da seguinte equação:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta k + V \tan \theta k + W$$

Onde onde U, V e W são os parâmetros de largura a meia altura. Esta equação também leva em conta o alargamento do pico resultante do efeito do tamanho da partícula e descreve satisfatoriamente as variações observadas experimentalmente na meia largura com o ângulo de espalhamento [83, 84].

Atualmente, entre os programas computacionais empregados para o refinamento de estruturas por meio do método de Reitveld, o *FullProf* é um dos mais utilizados e considerados um dos mais completos. No presente trabalho, o *Fullprof* foi o escolhido para a realização do refinamento Reitveld e através desse método buscou-se complementar as análises de difração de raios X, determinando os principais parâmetros estruturais, além da quantificação de fases presentes nas amostras produzidas.

## 3.2.3 MÉTODO DE WILLIAMSON-HALL (WH)

O padrão de difração gerado a partir de medidas de DRX são empregados principalmente na identificação da fase cristalina de uma determinada amostra. Além da determinação da estrutura cristalina, outra importante análise feita em um padrão de difração de raios X é a determinação do tamanho de cristalito por meio da largura dos picos de difração do material cristalino.

Dentre os métodos disponíveis para o cálculo deste parâmetro, a comunidade científica tem destacado a equação de Scherrer e a equação de Williamson-Hall (WH). Porém, o método de Williamson-Hall pode ser considerado uma análise complementar a equação de Scherrer, pois incorpora os termos que levam em consideração que as deformações originadas de imperfeições e distorções do cristal também contribuem para o alargamento dos picos de difração, permitindo a obtenção de uma estimativa mais realista do tamanho do cristalito, além de fornecer informações quantitativas sobre a microdeformação [85–87].

No método Williamson-Hall, assume-se que o tamanho do cristalito e as contribuições da deformação local da rede para o alargamento dos picos de difração são independentes entre si e a largura do pico observada é simplesmente a soma dos dois parâmetros [85–87]. Assim, a equação Williamson-Hall é geralmente escrita como:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \mathrm{sen}\theta$$

onde  $\beta_{hkl}$  é a largura a meia altura do pico de difração, D é o tamanho de partícula,  $\varepsilon$  é a microdeformação,  $\theta$  é o ângulo de Bragg da reflexão e o comprimento de onda dos raios X.
No presente trabalho, a partir dos dados de refinamento Reitveld foi utilizado o método de WH para determinar o tamanho do cristalito e o valor de microdeformação em função do agente quelante utilizado na produção das amostras.

#### 3.2.4 ABSORÇÃO DE RAIOS X PRÓXIMO À ESTRUTURA DA BORDA (XANES)

A espectroscópica de absorção de raios X constitui uma poderosa ferramenta de pesquisa e tem sido amplamente utilizada na caracterização de diferentes tipos de materiais permitido a obtenção de várias informações de caráter estrutural. A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) baseia-se na interação de fótons que possuem energia em torno da energia de ligação de elétrons das camadas mais profundas de um átomo (camada K e L) [94].

Os raios X são constituídos de fótons com energias que variam de 500 eV até 500 keV, ou comprimentos de onda de 25 á 0,25 Å. Nesta faixa de energia, a radiação é absorvida por toda a matéria por meio do efeito fotoelétrico, onde um fóton de raios X é absorvido por um elétron de um nível de caroço (a exemplo dos níveis 1s e 2p) de um átomo. Neste processo, quando o raio X incidente tem uma energia igual à energia de ligação do elétron, há um aumento acentuado na absorção: uma borda de absorção que corresponde à promoção do elétron ejetado (fotoelétron) para o contínuo. As diversas implicações decorrentes desse processo quando aplicado a diferentes tipos de materiais darão origem a técnica XAS [95].

A medida na técnica de XAS pode ser realizada através de dois métodos: transmissão ou florescência. No modo de transmissão, a intensidade de um feixe de raios X é medida antes e depois de ser transmitida por uma amostra. Já no modo Fluorescência uma emissão secundária resultante da absorção do raio X é medida, tais como a Fluorescência de raios X, elétrons Auger ou, em alguns casos, até mesmo monitorando a luz visível emitida por uma amostra como parte da cascata de eventos de decaimento que ocorrem após a ejeção dos elétrons localizados nos níveis internos do átomo absorvedor [95].

A Figura 3.2 ilustra o espectro XAS, o qual é normalmente dividido em três regiões: pré-borda, que corresponde às transições eletrônicas com absorção de energia menor do que a energia de ligação do elétron, a região de borda de absorção, caracterizada pelo aumento abrupto na intensidade da absorção, que se deve ao fato da energia do fóton incidente ser suficiente para ejetar elétrons de caroço e por fim, a região de transições para o continuum, a qual engloba a região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e a região de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Embora as duas tenham a mesma origem física, esta distinção é conveniente em sua interpretação. A região de XANES é altamente sensível ao estado de oxidação e a coordenação química (por exemplo, a coordenação octaédrica) do átomo, enquanto que a região de EXAFS é usada para determinar as distâncias, o número coordenação e das espécies dos átomos vizinhos do absorvedor [88, 89].



Figura 3.2: Ilustração do espectro de absorção de raios X dividido nas regiões de XANES e EXAFS (Fonte: [95])

Neste trabalho, as medidas de absorção de raios-X foram realizadas na linha de luz XAF2 – Proposta XAFS2 #20160536 – do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncroton), na cidade de Campinas-SP. Foram realizadas medidas apenas das amostras do Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopadas com Európio e preparadas com glicose, lactose e maltodextrina com agente quelante. As medidas foram realizadas utilizando-se o modo de fluorescência, à temperatura ambiente, com energia de excitação na borda L<sub>III</sub> do európio (átomo absorvedor).

#### 3.2.5 LUMINESCÊNCIA OPTICA ESTIMULADA POR RAIOS X (XEOL)

A Luminescência óptica estimulada por raios X, ou simplesmente XEOL é um típico exemplo de radioluminescência onde a absorção de radiação de alta energia (como por exemplo, fótons de raios X) leva a emissão de luz. Os materiais que emitem luz quando excitados por esse tipo de radiação ionizante são denominados cintiladores. O processo de emissão luminescente, em cintiladores inorgânicos, geralmente é dividido em três etapas: conversão, etapa da interação entre fótons de alta energia com o sólido, provocando a ionização do material, seguida de decaimentos radiativos, não radiativos e de espalhamentos inelásticos entre elétrons, gerando os pares elétrons-buracos; transporte, etapa caracterizada

pela migração dos portadores de carga através da estrutura eletrônica do material, podendo haver a excitação dos centros luminescentes; e luminescência, etapa em que recombinação radiativa de pares elétrons-buracos nos centros opticamente ativos ocasiona a emissão de luz [33, 44, 90].

A técnica de XEOL foi empregada no estudo do comportamento luminescente do material produzido em função do agente quelante, sendo que os espectros de emissão XEOL forneceram o perfil de emissão dos centros opticamente ativos no material, após o processo de excitação por fótons de raios X. As medidas de XEOL do presente trabalho foram realizadas em temperatura ambiente, excitando-se as amostras com raios X, utilizando o aparato experimental da linha de luz XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, através da proposta #20160536. A medida de XEOL integrado foi coletada a partir de um arranjo com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 acoplada a uma fibra óptica (Ocean Optics). Já os espectros de emissão XEOL foram adquiridos usando uma fibra óptica e um espectrômetro Ocean Optics HR2000.

### 3.2.6 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A técnica de fotoluminescência é um caso particular da luminescência e constitui uma valiosa ferramenta no estudo da estrutura eletrônica dos materiais, bem como na identificação e determinação das características ópticas de defeitos e impurezas de um sólido cristalino. As medidas de fotoluminescência podem ser realizadas por meio de duas configurações básicas: a excitação e a emissão. A depender da faixa espectral a ser analisada é possível obter diferentes tipos de informações ópticas. No presente trabalho, os espectros de excitação e emissão foram obtidos utilizando diferentes fontes de excitação, o que possibilitou a análise de espectros que variavam do visível a região de ultravioleta de vácuo.

Os espectros obtidos na faixa do UV ao visível são os mais usuais da técnica de fotoluminescência. As medidas de excitação e emissão foram coletadas à temperatura ambiente usando um espectrofluorímetro FP-8600 Jasco equipado com uma lâmpada de xenônio, localizado no Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Química da UFS. Considerando que a intensidade apresentada nos espectros está associada a quantidade de material utilizado na medida, foi realizado um controle de massa para a análise óptica das amostras (0,12 gramas). Os espectros de excitação foram obtidos fixando o comprimento de onda de emissão e varrendo o comprimento de onda de excitação. Já no caso dos espectros de emissão, foi fixada uma energia de excitação e a emissão luminescente foi

coletado no intervalo de 500 a 800 nm. Essa configuração de medida foi realizada para as amostras do  $Gd_3Al_5O_{12}$  dopado com  $Eu^{3+}$  produzido com GL, LA ou MD, onde foi investigado o comportamento luminescente do material em função do agente quelante.

As medidas na região do Ultravioleta e Ultravioleta de Vácuo (UV-VUV) foram realizadas utilizando o arranjo experimental da linha de luz TGM (Toroidal Grating Monochromator), localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A linha TGM é uma estação experimental dedicada a técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta e ultravioleta de vácuo e opera na faixa de energia entre 3 e 330 eV (ca. 400 – 4 nm). Nesta faixa de energia, é possível realizar estudos quanto à estrutura eletrônica e propriedades ópticas de sólidos. A técnica de fotoluminescência na região em energia do ultravioleta violeta de vácuo é usada para investigar a região da banda de valência e a região do band gap óptico de sólidos cristalinos como isolantes e semicondutores. Com esta técnica é possível descrever a banda de valência, a largura do band gap, a posição de níveis de energia e entender o papel de cada uma dessas variáveis no processo de emissão luminescente de um material cristalino, por exemplo [97].

As medidas de excitação e emissão luminescente na faixa do VUV e UV foram obtidos para as amostras do composto  $(Y_{2,97-x}Gd_x)Al_5O_{12}:Eu_{0,03}$  em temperatura ambiente, onde foi investigado as variações dos espectros luminescentes em função da concentração de  $Gd^{3+}$ . A normalização da intensidade do feixe incidente foi realizada utilizando os espectros de excitação do salicilato de sódio  $(C_7H_5NaO_3)$ , medidos simultaneamente nas mesmas condições de excitação. Os espectros de excitação integrada foram coletados com uma fibra óptica acoplada a uma fotomultiplicadora, (PMT) R928 de Hamamatsu, e as medidas dos espectros de emissão foram registradas por uma fibra óptica conectada a um espectrômetro Ocean Optics QE65000.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

# 4.1 Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> PURO PRODUZIDO COM GLICOSE (GL), LACTOSE (LA) OU MATODEXTRINA (MD)

#### 4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Inicialmente, foi realizada a caracterização estrutural do material puro, onde todas as amostras foram submetidas a técnica de DRX, com intuito de investigar a composição da fase cristalina formada. Na figura 4.1 são apresentados os padrões de difração obtidos para as amostras do Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> produzido com GL, LA ou MD como agente quelante.

Pode-se observar um comportamento estrutural distinto para os diferentes tipos de agente quelante empregados na preparação das amostras. Constata-se que não houve a formação da estrutura GAG em sua fase única, uma vez que além dos picos referentes a esta fase, indexados com os dados da ficha cristalográfica ICSD:73-1371 [98], é possível verificar a presença significativa de picos da estrutura GdAlO<sub>3</sub> (GAP) *perovskita*, identificada pela ficha cristalográfica ICSD: 73-9322 [99]. A formação da fase GAP simultaneamente com o sistema GAG é comumente relatada por vários trabalhos e ocorre devido ao fato de que os compostos da família RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, os quais derivam do sistema binário RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são termodinamicamente estáveis apenas para íons RE<sup>3+</sup> de raio iônico menor que o íon Gd<sup>3+</sup> [10, 22, 74, 94].

Ji-Guang Li e Yoshio Sakka [22], mencionam em seu estudo de revisão, que o interstício dodecaédrico ocupado pelo íon  $RE^{3+}$  na estrutura *garnet*, tem estabelecida sua forma geométrica e dimensão existindo, portanto, um limite de tamanho de raio iônico para o  $RE^{3+}$  ocupar este espaço sem desestruturar os sítios formados a partir do íon  $Al^{3+}$ , ou seja, do tipo AlO<sub>4</sub> e AlO<sub>6</sub>. Além disso, também é relatado que o composto GAG puro pode sofrer decomposição térmica em GdAlO<sub>3</sub> perovskita (GAP) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que este processo pode ocorrer em uma faixa de temperatura de 1300 °C a 1500 °C, o que torna a sinterização inviável [19]. Por essa razão, o GAG é uma estrutura considerada metaestável e de difícil obtenção na sua fase pura e isso também é constatado nos resultados deste estudo.

Na amostra produzida com GL, por exemplo, a grande maioria dos picos que compõem o difratograma correspondem a estrutura GAP, demonstrando que esta fase é a predominante nessa condição de síntese. Isso é verificado pela intensidade dos picos em torno de  $2\theta = 23,8^{\circ}$  e  $34^{\circ}$ , os quais são os principais picos do padrão referente a está fase. Por outro lado, na amostra preparada com LA os picos correspondentes a estrutura GAG apresentam-se com maior intensidade em relação aos demais, porém acompanhados da presença de picos da

fase GAP, evidenciando uma mistura das duas fases para este caso. Contudo, o padrão obtido para a amostra de MD é composto majoritariamente pela fase *garnet* GAG. Isso pode ser constatado pelo aumento da intensidade relativa do pico principal referente a esta fase (em torno de  $2\theta \sim 33^{\circ}$ ), ao passo que o pico principal da estrutura GAP reduz drasticamente.

A supressão dos picos da fase *perovskita*, acompanhada do realce na intensidade dos picos da estrutura GAG, indicam uma evolução na composição estrutural na direção da fase principal, o que provavelmente foi provocado pela melhora da capacidade de complexação do agente quelante utilizado na síntese. Isso também pode ser demonstrado pela mudança no formato dos picos em especial na região entre  $2\theta = 39^\circ$  e  $63^\circ$ .

Deve-se ressaltar, que a partir da combinação dos óxidos  $Gd_2O_3$  e  $Al_2O_3$  podem ser formados três principais compostos: GAM ( $Gd_4Al_2O_9$ ), GAP ( $GdAlO_3$ ) e GAG ( $Gd_3Al_5O_{12}$ ) [19, 20]. Dentre estes, GAM e GAP são consideradas estruturas cineticamente estáveis, sobretudo a fase *perovskita*, por apresentar menor estequiometria. Este fato está demonstrado no trabalho de Li et al. (2010), o qual faz o estudo da influência da substituição de Gd no sistema ( $Y_{1-x}Gd_x$ )<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. O autor e seus colaboradores constataram que com o aumento da concentração de Gd na matriz houve uma maior probabilidade de formação da fase estável GAP, sendo que para a composição x = 1, ou seja,  $G_3Al_5O_{12}$ , a estrutura *perovskita* foi predominante. Fazendo uma comparação destas informações com os resultados do presente estudo, onde em condições de síntese similares observou-se uma predominância da fase *garnet*, diferentemente do estudo de Li et al. [20], fica evidente que o agente quelante é determinante para a formação da estrutura, sendo possível sugerir que a MD atua fortemente na estabilização da fase GAG.



**Figura 4.1:** Padrões de DRX do composto Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> produzido por sol-gel modificado utilizando diferentes açucares

#### 4.1.2 REFINAMENTO REITVELD

A partir dos dados de DRX foi realizado o refinamento *Reitveld* com intuito de quantificar o percentual das fases GAG e GAP presentes nas amostras. Como parâmetro experimental foram utilizados os difratogramas apresentados na Figura 4.1(a), enquanto que como parâmetros teóricos foram empregados os padrões cristalográficos ICSD:73-1371 [98], referente a fase principal (Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), e ICSD: 73-9322 [99], correspondente a fase secundária (GdAlO<sub>3</sub>).

Na figura 4.2 são apresentados os gráficos obtidos pelo refinamento, onde observa-se uma boa sobreposição entre as curvas teóricas e experimentais, o que demonstra a confiabilidade dos dados fornecidos pelos cálculos. Isso também está claro pelos valores alcançados para o fator de qualidade de ajuste  $\chi^2$  (próximos de ~1,0). Os resultados da quantificação de fases confirmaram os dados apresentados na análise de DRX, além de corroborarem com a demonstração do quanto o agente quelante foi determinante na obtenção do material.

Como relatado anteriormente, a amostra de GL apresenta o maior percentual da fase GAP (79,24%), sendo esta então a fase principal. Porém, para aquela preparada com LA este resultado é revertido e a estrutura *garnet* passa a ser a principal (55,66%), apesar do percentual bem próximo encontrado para as duas fases. Seguindo esta tendência, o melhor resultado foi obtido para a amostra preparada com MD, a qual apresenta o menor percentual da estrutura *perovskita* e assim, a estrutura *garnet* cristaliza como fase principal com 92,53% da composição estrutural, ou seja, foi obtida a fase com alta estabilidade e maior grau de pureza em relação as demais. Este resultado, reforça a análise qualitativa dos dados de DRX, indicando que dentre os diferentes agentes quelantes a MD apresenta-se como o mais eficiente para a produção do GAG, atuando efetivamente na estabilização da fase *garnet*.

O fato de a MD ter desempenho superior aos outros agentes quelantes estudados, pode estar associado à sua estrutura química peculiar (ver Figura 2.3) e uma análise mais detalhada do processo de síntese tende a reforçar este argumento. Ocorre que, no sol-gel modificado, o qual baseia-se no método convencional, assim como na maioria dos processos de síntese em solução, o material desejado é obtido a partir de reações químicas estabelecidas entre cátions metálicos e um ligante orgânico, responsável por promover a complexação dos íons na solução.

As características químicas desse ligante orgânico (por vezes denominado agente quelante), sobretudo o seu peso molecular, são determinantes para a formação, estabilidade e homogeneidade de uma matriz complexa de cátions metálicos formatada durante a síntese. Isso por que, um maior peso molecular, geralmente, representa uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, a exemplo de hidroxila (OH) e carboxila (COOH), favorecendo uma maior proporção de ligantes orgânicos em relação aos íons metálicos, consequentemente, melhorando a complexação realizada pelo agente quelante [95–97]. Isso é demostrado no estudo de Chen et al. [101], onde foi investigado o efeito de diferentes agentes quelantes (Glicose, Sacarose, Acido Cítrico e Etileno diamino tetra-cético) nas propriedades estruturais e eletroquímicas do composto Na<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,45</sub>Mn<sub>0,55</sub>O<sub>2</sub>, sendo associado o melhor desempenho do material a uma maior capacidade quelante do ácido cítrico, o que está diretamente relacionada ao número relativamente maior de grupos –OH e –COOH.

Os açucares utilizados no presente estudo (GL, LA e MD), podem ser classificados distintamente de acordo com sua complexidade e peso molecular, sendo este então um fator determinante na eficiência de complexação apresentada por cada um deles. A GL é

classificada como monossacarídeo, sendo a molécula base para a formação de outros açucares de maior peso molecular. Dessa forma, é provável que durante o processo de síntese, a molécula de GL reage diretamente com os cátions metálicos hidrolisados estabelecendo ligações covalentes com os grupos hidroxilas em reações de substituição nucleofílica. No entanto, devido à alta concentração de cátions metálicos dispersos na solução, em virtude da alta estequiometria do composto Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, possivelmente a molécula de GL não tenha o poder de complexação suficiente para a estabilização dos mesmos, fazendo com que estes se organizem de forma indesejada acarretando na formação da fase secundária.

Isso já é amenizado no caso da LA, a qual é classificada como um dissacarídeo, sendo formada pela união dos sacarídeos Glicose e Galactose. Neste caso, quando posta em solução a molécula de LA é hidrolisada dividindo-se em uma molécula de Glicose e uma molécula de Galactose, as quais irão interagir com os íons metálicos promovendo sua estabilização. Com isso, fica notório que a maior quantidade de grupos funcionais presentes na LA eleva seu poder de complexação em comparação com a GL, o que está evidente na maior proporção percentual observada para fase principal (GAG) em relação a fase secundária (GAP).

Por fim, para o caso da MD a tendencia apresentada acima é mantida. A MD é considerada como polissacarídeo com alto conteúdo de açucares redutores e, em comparação a GL e LA, possui peso molecular muito maior, ou seja, uma maior quantidade de grupos funcionais em sua estrutura química. Neste contexto, durante a síntese, possivelmente a macromolécula de MD é desmembrada em inúmeras moléculas de açucares menores, a exemplo da glicose, e com isso a maior proporção de ligantes orgânicos na solução em relação aos cátions metálicos facilita sua complexação, o que ocasiona a obtenção da fase principal GAG com maior estabilidade.



Figura 4.2: Refinamento *Rietveld* e percentual de fases cristalinas do GAG produzido por sol-gel modificado utilizando diferentes açucares.

Do refinamento Reitveld, também foi possível observar de forma mais clara as mudanças no formato, largura e deslocamento das reflexões obtidas. Tais mudanças podem estar relacionadas com a presença simultânea das duas fases observadas, uma vez que em algumas regiões do difratograma pode ser constatado uma sobreposição dos picos formados. A Tabela 1 mostra os valores de baricentro  $(2\theta_c)$  e de largura a meia altura  $(\beta_{exp})$  fornecidos pelo refinamento para as amostras preparadas com diferentes agentes quelante.

Observa-se que, conforme a mudança do agente quelante utilizado na síntese das amostras, os valores de baricentro se aproximam dos dados do padrão de referência da fase GAG. Isso é explicado pela redução significativa da fase secundária e, consequentemente, das reflexões indexadas com essa estrutura, diminuindo sua contribuição na formação do difratograma. Estes dados ratificam que a crescente melhora na complexação do agente quelante promove a evolução da composição estrutural das amostras.

Tang et al. [3], realizaram a síntese do composto  $Gd_3Al_5O_{12}$  co-dopado com  $Yb^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  pelo método Pechini, investigando a evolução da fase com a temperatura de calcinação. Os autores relatam que na temperatura de 1000°C observa-se a cristalização da fase GAG, concluindo que isso ocorre devido a reação entre a fase GAP e com o precursor amorfo de  $Al_2O_3$  no processo de calcinação. De forma análoga, Li et al. [80] produziram (Gd<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Lu<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopado com Tb<sup>3+</sup> pelo método de co-precipitação e também descrevem em seu estudo que a fase GAG emerge a partir da interação entre a estrutura GAP com fragmentos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo, seguindo a reação:  $3LnAlO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Ln_3Al_5O_{12}$ .

Baseando-se nestes dados da literatura, podemos propor que, no caso do presente estudo, obtemos uma evolução da fase de forma semelhante ao relatado, porém tendo o agente quelante como fator principal. É provável que durante a etapa de síntese, o aumento da proporção de grupos funcionais em relação aos cátions metálicos promova sua completa complexação e coordenação, em especial os íons Al<sup>3+</sup>, propiciando a formação de sítios AlO<sub>4</sub> e AlO<sub>6</sub>, característicos da estrutura *garnet*, o que resulta na transformação da fase secundária GAP para a fase principal GAG. Esta análise concorda e reforça os resultados anteriores da quantificação das fases dada pelo refinamento, onde constatou-se a maior capacidade quelante da MD em relação a GL e LA, demonstrando sua grande influência na obtenção da fase GAG com maior grau de pureza.

Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> puro							
PADRÃO GAG	PADRÃO GAP		-				
		GL		LA		MD	
20 [°]	20 [°]	20 [°]	β <sub>expz</sub>	20 [°]	βexp	20 [°]	βexp
17,92	-	17,92	0,20578	17,93	0,18868	17,93	0,2474
-	23,82	23,85	0,25522	23,86	0,24218	23,89	0,25541
27,53	-	27,53	0,24062	27,54	0,2095	27,54	0,25381
29,49	-	29,48	0,24781	29,49	0,21547	29,48	0,25702
33,04	-	33,05	0,2612	33,06	0,22783	33,06	0,26488
_	33,97	34,01	0,30334	34,03	0,27616	34,02	0,32116
36,30	35,91	36,31	0,27362	36,32	0,24701	36,32	0,27392
40,77	-	40,77	0,291	40,79	0,26007	40,77	0,28911
42,17	42,08	42,08	0,34908	41,87	0,30845	42,18	0,29443
46,17	-	46,17	0,31267	46,18	0,2866	46,18	0,31168
-	48,87	48,82	0,39197	48,84	0,34137	48,85	0,39881
52,28	-	52,29	0.33835	52,31	0.32044	52,30	0.34246
54,59	54,98	54,85	0,33835	54,62	0,33418	54,61	0,35564
56,83	55,19	55,12	0,43401	56,86	0,34808	56,85	0,36905
61,16	60,97	60,98	0,48038	61,03	0,40856	61,18	0,39692

**Tabela 1:** Valores de largura a meia altura ( $\beta$ exp) e baricentro (2 $\theta$ c) dos principais picos do GAG puro produzido com diferentes agentes quelantes.

Ao analisar a largura a meia altura das reflexões, foi constatado leves diferenças nos valores obtidos conforme a mudança do agente quelante, o que possivelmente está relacionado com a formação simultânea das duas fases. A partir disso, afim de investigar o comportamento microestrutural das amostras, realizou-se o cálculo do tamanho de cristalito, bem como da microdeformação utilizando o método de Williamson-Hall (WH). Esta análise emprega as informações contidas nos difratogramas possibilitando estimar o grau de microdeformação e tamanho médio de cristalito das amostras a partir dos valores extraídos do ajuste linear realizado nos gráficos. Foram utilizadas as informações da largura a meia altura e posição angular dos principais picos dos difratogramas, sendo os valores foram obtidos com o refinamento Rietveld.

A Figura 4.3 apresenta o gráfico de WH obtido para as amostras de  $Gd_3Al_5O_{12}$ produzidas com GL, LA e MD. Observa-se uma leve dispersão entre os pontos especialmente para amostra de MD, porém localizando-se de maneira dividida entre a parte superior e inferior da linha do ajuste linear. Este comportamento é ocasionado pela formação concorrente das duas fases constatadas em todas as amostras, sendo que os pontos acima da linha são referentes aos picos indexados com a estrutura GAP e os pontos abaixo da linha são referentes a fase principal GAG. Na Tabela 2 estão expostos os valores de cristalito obtidos a partir da análise de WH. Verifica-se que para todas amostras o tamanho médio de cristalito ficou acima de 100 nm, sendo este um valor expressivo para materiais produzidos por rotas de síntese química. No entanto, tal comportamento pode ser explicado novamente pela presença simultânea das estruturas garnet e perovskita. Isso por que a variação no percentual das duas fases conforme a mudança do agente quelante, ocasiona distorções nos picos do difratograma, contribuindo para seu alargamento ou estreitamento. Dessa forma, é provável que os valores obtidos tenham a contribuição das duas fases, o que promove uma maior distribuição de diferentes tamanhos do cristalito em cada amostra. Isso é demonstrado para o material produzido com LA, para o qual foi registrado um percentual extremamente dividido entre as fases GAG e GAP, a qual apresenta o maior valor para o tamanho médio de cristalito, sendo este um demonstrativo da baixa homogeneidade das amostras.



**Figura 4.3:** Gráfico de W.H. para as amostras de Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> produzidas com diferentes agentes quelantes (GL, LA e MD).

Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> puro					
Agente Quelante	Cristalito Médio (t)	Microdeformação (ε)			
GL	131 nm	8,65 x 10 <sup>-4</sup>			
LA	192 nm	9,56 x 10 <sup>-4</sup>			
MD	103 nm	7,17 x 10 <sup>-4</sup>			

**Tabela 2:** Valores estimados para o tamanho médio do cristalito (t) e microdeformação (ε) obtidos através do método de W.H.

Contudo, é possível identificar uma pequena correlação entre os dados de cristalito e o percentual das fases quantificados pelo refinamento. A amostra de GL, na qual a fase GAP é predominante, apresenta um valor de cristalito de 131 nm. Por outro lado, a amostra de MD onde a fase GAG é a dominante tem o um valor de cristalito de 103 nm. No entanto, no caso da amostra de LA, a qual apresenta uma grande equivalência na proporção entre as fases GAG e GAP, o tamanho de cristalito foi de 192 nm, sendo este o maior valor determinado entre as amostras. Esta combinação nos resultados indica que a formação concorrente das duas estruturas tende a elevar o tamanho de cristalito, o que reforça o argumento de que o valor elevado se deve a contribuição das duas fases.

Seguindo esta tendência, analisando especificamente as amostras de GL e MD, também é possível constatar, que com o aumento do percentual da fase principal o tamanho médio de cristalito tende a reduzir. Um comportamento semelhante também pode ser observado para a microdeformação, onde o menor valor foi obtido para amostra de MD, ou seja, aquela que tem o menor percentual de fase secundária. A partir desse dado foi feito um gráfico que demonstra a relação entre o valor de microdeformação com o percentual da estrutura *perovskita* quantificado no refinamento, como mostra a Figura 4.4.

A microdeformação é originada por imperfeições, tensões superficiais, discordâncias e defeitos em linhas, assim como pela formação de *clusters* no cristal [93]. Com base nisso, é possível notar que a presença significativa da fase secundária, em especial na amostra de GL, induz o aumento das deformações na rede, possivelmente pela formação de agregados da fase secundária devido a baixa complexação da GL, os quais reduzem a cristalinidade do material. Neste sentido, para a amostra de MD, a qual apresenta o menor percentual de fase secundária, a microdeformação é reduzida, o que sugere a melhora na cristalinidade devido a diminuição das deformações na rede. Este resultado demonstra novamente a grande influência do agente quelante nas propriedades estruturais do composto em estudo.



**Figura 4.4:** Relação entre a microdeformação e o percentual de fase GAP para as amostras de Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> puro produzido com diferentes agentes quelantes (GL, LA e MD).

# 4.2 Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> DOPADO COM Eu<sup>3+</sup> PRODUZIDO COM GLICOSE (GL), LACTOSE (LA) OU MATODEXTRINA (MD)

## 4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a análise do material puro foi realizado o estudo das amostras de  $Gd_3Al_5O_{12}$  dopadas com 1mol% de  $Eu^{3+}$  produzidas com GL, LA e MD como agente quelante. A Fig. 4.5 mostra os resultados de DRX do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ : $Eu_{0.03}$  e o padrão de referência a ficha cristalográfica ICSD: 73–1371 correspondente a estrutura GAG.

Pode-se observar que houve a formação de fase cristalina desejada majoritariamente em todas as amostras, porém, também acompanhada de picos associados a estrutura GdAlO<sub>3</sub> (GAP) *perovskita*, identificada pelo padrão ICSD: 73–9322. Novamente, deve-se ressaltar que a formação da fase GAP concorrente com o sistema GAG já é um comportamento comumente relatado por vários trabalhos, sendo explicado pela estabilidade termodinâmica dos compostos da família RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, a qual está atrelada ao tamanho de raio iônico do íon RE<sup>3+</sup> que ocupa o sítio dodecaédrico da estrutura [3, 10, 22]. No entanto, em comparação aos resultados do material puro, observa-se que a fase *perovskita* tem menor participação na composição de picos dos difratogramas obtidos. Isso está explícito na amostra produzida com GL, onde os picos indexados com a estrutura GAP apresentam-se com menor intensidade relativa quando comparados com àqueles referentes ao padrão Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, diferentemente do que foi observado na amostra pura.

Além disso, para as amostras dopadas preparadas com LA e MD, observa-se claramente que a fase *garnet* é a predominante nos padrões. Em ambos os casos é constatado a presença da fase GAP, porém, com picos de difração em baixa intensidade, fato que está bem mais explícito para a MD em comparação com a LA, em especial para o pico principal da estrutura GAP, em torno de  $2\theta \sim 34^{\circ}$ . Analisando especificamente este pico mencionado e indexado com a fase secundária, é possível observar sua drástica redução em função do agente quelante, sendo este um comportamento semelhante ao constatado para o material puro. Isso demonstra que a estabilização da fase *garnet* pode estar associada ao maior poder de complexação ocasionado pela elevação do teor de grupos funcionais na estrutura química do agente quelante [95–97], uma vez que a amostra de MD, novamente, apresenta o melhor desempenho.



**Figura 4.5:** Padrões de DRX do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> produzido com diferentes agentes quelantes (GL, LA e MD).

#### 4.2.2 REFINAMENTO REITVELD

A partir destas informações iniciais apresentadas acima, foi realizado o refinamento *Reitveld* com intuito de quantificar as fases GAG e GAP na formação estrutural das amostras dopadas. De forma análoga à análise do material puro foram utilizados os dados cristalográficos ICSD:73-137, correspondente a fase principal (Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), e ICSD: 73-9322, identificado pela fase secundária (GdAlO<sub>3</sub>). Na figura 4.6 são apresentados os gráficos obtidos e de modo geral observa-se uma boa sobreposição entre as curvas teóricas e experimentais, valores alcançados para o fator de qualidade de ajuste  $\chi^2$  próximos de 1,0, o que demonstra a confiabilidade dos dados do refinamento.

Os resultados da quantificação de fases ratificam a análise de DRX discutidas anteriormente, uma vez que em todos os casos a estrutura GAG cristaliza como fase principal, porém, foi determinado diferentes percentuais da fase secundária GAP. Na amostra de GL foi quantificado o maior percentual da fase secundária (GAP: 30,99%), sendo este um valor

abaixo ao que foi determinado na análise do material puro. Já para aquela preparada com LA o percentual de fase *perovskita* é drasticamente menor (GAP:14,67%) em relação a GL. Por fim, novamente o melhor resultado foi obtido para a amostra produzida com MD, na qual foi determinado o maior percentual da fase GAG, cerca de 89,94% da composição estrutural, consequentemente, o menor percentual da estrutura GAP demonstrando que a estrutura *garnet* cristaliza como fase principal.

Este resultado está em linha com o que foi obtido para as amostras de  $Gd_3Al_5O_{12}$ puro e assim, dentre os agentes quelantes utilizados a MD apresentou-se mais adequada também para a produção do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub>. Isso deve-se ao fato de que a MD em comparação a GL e LA, tem maior peso molecular, o que favorece a complexação de íons em solução no processo de síntese sendo está uma clara demonstração da grande influência do agente quelante na obtenção da fase *garnet* mais estável. Além disso, a semelhança entre os resultados do material puro e do dopado, onde a tendência de redução percentual de fase secundária com a mudança do agente na mesma ordem, mostra que o método de síntese utilizado é reprodutível na obtenção do GAG como fase predominante.

Apesar da presença da fase secundária GAP, no entanto, considerando os parâmetros de síntese adotados (1000 °C/2h) na produção do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub>, o método empregado no presente estudo mostrou-se vantajoso em comparação a outras metodologias abordadas na literatura, as quais fazem uso temperatura e tempo de calcinação maiores (Co-precipitação: 1300 °C/4h [18], 1300 °C/4h [10], 1500 °C/4h [100]; Solvotermal: 1350 °C/5h [27], 1300 °C/3h [104]); Pechini: 1100 °C/16h [105], para a formação do sistema GAG como fase principal.

Além disso, vale destacar que o método comumente abordado em inúmeros trabalhos para obtenção da estrutura GAG totalmente estável tem sido a partir da substituição parcial dos íons de Gd<sup>3+</sup> por íons TR<sup>3+</sup> de menor raio iônico, como por exemplo, Lu<sup>3+</sup> (0,97 A [106]),  $Y^{3+}$  (1,01 A [106]) e Tb<sup>3+</sup> (1,04 A [106]). A explicação para a utilização deste método é que a redução do tamanho médio dos interstícios dodecaédricos melhora a estabilidade térmica da estrutura, permitindo sua cristalização estável. Segundo Li et al. [80], é possível obter a estrutura *garnet* estável realizando a substituição de Gd por Lu<sup>3+</sup> em 10mol%, por Y<sup>3+</sup> em 22 mol% e por Tb<sup>3+</sup> em 50 mol%. A exemplo disso, Teng et al. [82], utilizaram o íon Tb<sup>3+</sup> como estabilizante na produção do fósforo GdAG:Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>. De forma análoga, Li et al. [7] e Wang et al. [10], utilizaram Lu<sup>3+</sup> e Y<sup>3+</sup>, respectivamente, na obtenção do fósforo GdAG:Tb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>.

Outra alternativa empregada para a estabilização do sistema GAG é a substituição parcial nos sítios ocupados pelo íon Al<sup>3+</sup> por íons de maior raio iônico, a exemplo do Ga<sup>3+</sup>,

sob a justificativa de que o aumento das dimensões desse sítio acarreta na expansão dos interstícios dodecaédricos permitindo a acomodação dos íons de  $Gd^{3+}$ . Isso tem sido extensivamente aplicado em estudos soluções sólidas do tipo  $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ , largamente requisitadas para fabricação de cintiladores. Isso é demonstrado no estudo de Ding et al.[107], onde foi investigado os efeitos da razão entre Al e Ga nas propriedades estruturais e luminescentes do  $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ :Ce<sup>3+</sup>. Considerando estas informações, vale ressaltar que nenhum dos artifícios mencionados foram empregados em nosso trabalho, o que demonstra ainda mais a relevância dos resultados alcançados. Logo, isso demonstra que a utilização da MD como agente quelante pode ser uma alternativa potencial para a produção do composto GAG.



**Figura 4.6:** Refinamento *Rietveld* do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> produzido por sol-gel modificado utilizando diferentes açucares e percentual de fases cristalinas.

#### 4.2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA (UV – Vis)

A caracterização estrutural das amostras do  $Gd_3Al_5O_{12}$  dopadas com 1mol% de Eu<sup>3+</sup> produzidas com GL, LA e MD, mostrou que a fase secundária GAP é reduzida gradualmente de acordo com a melhora da complexação do agente quelante. No entanto, a presença da estrutura *perovskita* nas amostras pode influenciar as propriedades ópticas do fósforo devido à sua diferença estrutural em relação a fase GAG. Com base nisso, foi realizado estudo das propriedades luminescentes do material dopado, considerando que o íon Eu<sup>3+</sup> é conhecido como excelente sonda espectroscópica em virtude de suas peculiares transições eletrônicas sensíveis a simetria local em que o íon está submetido.

A caracterização óptica inicial foi realizada com resultados de PL obtidos através de espectros de excitação e emissão em função dos diferentes agentes quelantes. A Fig. 4.7 mostra os espectros de excitação do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> monitorando a emissão em 591 nm, sendo a emissão de maior intensidade quando o Eu<sup>3+</sup> é incorporado na estrutura GAG com base na literatura [94, 101]. Em uma análise geral, os espectros de todas amostras são compostos por bandas de excitação típicas do íon Eu<sup>3+</sup>, apenas com diferenças de intensidade. Além disso, é observada a transição intraconfiguracional  ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$  típica do Gd<sup>3+</sup>, em torno de 275 nm [108]. A presença dessa transição no espectro de excitação fornece uma evidência direta da transferência de energia do Gd<sup>3+</sup> para os ativadores Eu<sup>3+</sup>, fato que é comumente relatado na literatura [7, 102].

A banda de maior intensidade situada na faixa entre 210 a 290 nm corresponde a transferência de carga (CTB) do  $O^{2-}$  para o  $Eu^{3+}$ . Essa banda de excitação, surge devido à interação entre o ligante e o ativador, por meio da transição de elétrons do orbital 2p do  $O^{2-}$  para o orbital 4f do  $Eu^{3+}$  [94, 101]. Assim, uma vez que ocorre entre orbitais diferentes, tal transição é permitida pelas regras de seleção e geralmente ocorre na forma de uma banda larga e de alta intensidade, além de ser bastante influenciada pelo ambiente local ocupado pelo (on  $Eu^{3+}$  [53]. É possível notar que a CTB mostra um comportamento distinto conforme o agente quelante utilizado na produção do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}:Eu_{0.03}$ . As amostras de GL e LA tem o máximo da banda em aproximadamente 225 nm, sendo que a primeira se estende em uma faixa mais ampla do espectro. Por outro lado, a amostra de MD tem seu máximo deslocado para a região de maior comprimento de onda, mais precisamente em 230 nm, com intensidade superior as demais.

Diversos relatos na literatura revelam que a posição e a intensidade da CTB dependem de vários fatores como a eletronegatividade e natureza dos ligantes, número de coordenação e covalência da ligação entre metal e ligante, isto é, Eu – O [53]. Porém, neste caso, como a composição química do hospedeiro é a mesma para todas as amostras, é possível que as mudanças observadas na CTB estejam relacionadas com a presença da fase secundária GAP. Isso por que, a simetria do sítio ocupado pelo Eu<sup>3+</sup> na fase GAP (simetria pontual  $C_s$  [110]) é diferente daquela da estrutura GAG (simetria pontual  $D_2$  [100]). Assim, por ser uma transição permitida, tal diferença na simetria local das fases pode resultar em uma transferência de carga mais ampla e deslocada, como verificado nos gráficos. Essa mudança observada na CTB indica que, possivelmente, o Eu<sup>3+</sup> ocupa mais de um sítio de simetria nas amostras. Então, para investigar este indício foram obtidos espectros de excitação para todas as amostras, porém tomando como base a emissão do Eu<sup>3+</sup> quando introduzido na estrutura GAP como matriz hospedeira.



**Figura 4.7:** Espectro de excitação do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> ( $\lambda_{em} = 591$  nm) em função dos diferentes agentes quelantes. O "inset" corresponde a faixa entre 295 a 410 nm do espectro.

A Fig. 4.8 apresenta os espectros de excitação das amostras do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub>, porém monitorados em 617 nm, ou seja, na emissão de maior intensidade do Eu<sup>3+</sup> quando inserido na estrutura GAP, de acordo com relatos da literatura [110, 111]. Pode ser observado que na região da CTB o espectro é drasticamente modificado em relação ao anterior. A CTB tem seu máximo deslocado para ~264 nm independente do agente quelante e, além disso, para a amostra preparada com GL a intensidade é bastante superior em relação àquelas produzidas com LA e MD.

Este comportamento se deve aos diferentes percentuais da fase GAP presentes nestas amostras, como foi constatado no refinamento *Reitveld*. Logo, este resultado sugere que a resposta luminescente observada para a emissão monitorada em 617 nm é proveniente do Eu<sup>3+</sup> incorporado em sítios com simetria da estrutura GAP. Isso explica a grande diferença na intensidade da CTB da amostra produzida com GL para as demais, uma vez que a mesma apresentou o maior percentual de fase *perovskita*. Por outro lado, a baixa intensidade para LA e principalmente MD deve-se ao baixo percentual de fase secundária quantificado para estas amostras, uma vez que para ambas a fase GAG é a predominante.

Ainda na análise da Figura 4.8, no espectro obtido para a MD é observado uma pequena elevação na banda em torno de 230 nm. Isso provavelmente está relacionado a resposta luminescente do  $Eu^{3+}$  quando assume a simetria do sítio da estrutura GAG. Realizando a deconvolução na região de 210 a 290 nm (Figura 4.9) está suposição é confirmada. Verifica-se claramente que a CTB é composta por dois picos de excitação: um menos intenso centrado em ~233 nm e outro mais intenso centrado em ~264 nm. Portanto, pode-se inferir que o espectro de excitação das amostras contém a contribuição dos diferentes sítios de simetria previstos para o  $Eu^{3+}$ , considerando a coexistência das duas fases, GAG e GAP. Isso provavelmente acarretará em mudanças no perfil de emissão das amostras produzidas. Com base nestas informações, foi adotada a seguinte nomenclatura:  $Eu_1$ –GAG ( $Eu^{3+}$  incorporado no sítio da fase *garnet*) e  $Eu_2$ –GAP ( $Eu^{3+}$  incorporado no sítio da fase *peroviskita*) para especificar os dois sítios de simetria, a fim de simplificar as discussões posteriores.

A última região de ambos os espectros de excitação apresentados se estende de 300 até 400 nm e é composta por bandas estreitas e de baixa intensidade, como mostra o "inset" da Figura 3 e Figura 4. As bandas observadas correspondem à transição  ${}^{7}F_{0,1} \rightarrow {}^{5}H_{3}/{}^{5}H_{6}$  (303 a ~320 nm), transição  ${}^{7}F_{0,1} \rightarrow {}^{5}D_{4}$  (~363 nm), transição  ${}^{7}F_{0,1} \rightarrow {}^{5}L_{7}$  (~382 nm), transição  ${}^{7}F_{0,1} \rightarrow {}^{5}L_{6}$  (~396 nm). Todas essas transições são típicas da configuração 4f<sup>6</sup> do Eu<sup>3+</sup>, também proibidas por regras de seleção e assim são pouco influenciadas por mudanças no ambiente químico [53].



**Figura 4.8:** Espectro de excitação do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> ( $\lambda_{em} = 617$  nm) em função dos diferentes agentes quelantes. O inset corresponde a faixa entre 295 a 410 nm do espectro.



**Figura 4.9:** De-convolução da região da CTB (210 - 290 nm) dos espectros de excitação do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> ( $\lambda_{em} = 617$  nm) em função dos diferentes agentes quelantes.

A partir dos espectros apresentados foram estabelecidas as regiões de excitação mais adequadas para obtenção dos espectros de emissão dos fósforos Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub>. Foram escolhidas diferentes excitações: 230 nm (CTB: Eu<sub>1</sub>–GdAG), 264 nm (CTB: Eu<sub>2</sub>–GAP), 275 nm ( $^{8}S_{7/2}\rightarrow^{6}I_{J}$ , do Gd<sup>3+</sup>) e 396 nm ( $^{7}F_{0,1}\rightarrow^{5}L_{6}$ ). Com isso, investigamos as possíveis mudanças no perfil de emissão do material quando submetido a diferentes excitações. Geralmente, as transições f - f dos RE<sup>3+</sup> sofrem pouca influência do ambiente químico gerado pelo hospedeiro. Por outro lado, existem casos de transições com alta sensibilidade ao ambiente em que o íon está inserido, tendo sua intensidade significativamente alterada, e estas são denominadas transições hipersensíveis. Este comportamento peculiar é registrado no íon Eu<sup>3+</sup> e por esse motivo seu espectro luminescente também fornece valiosas informações de caráter estrutural.

A Figura 4.10 mostra os espectros de emissão para a excitação em 230 nm (CTB: Eu<sub>1</sub>–GAG). Os espectros obtidos consistem em linhas de emissão típicas do íon Eu<sup>3+</sup> e correspondem às transições do estado excitado  ${}^{5}D_{0}$  para o estado fundamental  ${}^{7}F_{J}$  (onde, J = 1 – 4) [94, 101]. A transição de dipolo magnético  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$  é dominante em todos os espectros, com pico mais intenso localizado em 592 nm. Além disso, a posição e intensidade da transição pouco varia com a mudança dos agentes quelantes. Por outro lado, a transição

hipersensível  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  de dipolo elétrico forçado (DE) apresenta menor intensidade, com a linha de emissão mais acentuada localizada em 611 nm.

Um dos fatores cruciais da qual depende a intensidade das transições do  $Eu^{3+}$  é a simetria local que o íon assume no hospedeiro. Quando inserido na matriz GAG, é esperado que este dopante ocupe sítios dodecaédricos de simetria pontual  $D_2$ , sendo está apenas uma simetria distorcida do grupo pontual  $D_{2h}$  centrossimétrico [94, 101]. Nesta condição, de acordo com as regras de seleção [52], a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é considerada proibida, o que explica sua baixa intensidade nos espectros. Este resultado sugere que a emissão observada é resultante dos íons  $Eu^{3+}$  que ocupam locais com alta simetria contendo centro de inversão, caso em que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , uma vez que o  $Eu^{3+}$  ocupa sítios de alta simetria. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  é observada nos espectros em torno de 650 nm, no entanto, com baixa intensidade por ser proibida por regras de seleção [52]. Além disso, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  também está presente nos espectros, sendo a linha de emissão mais intensa situada em 711 nm. Apesar de não ser considerada hipersensível, esta transição é bastante influenciada pelo ambiente local e seu pico de maior intensidade pode variar em diferentes hospedeiros.

De forma geral, todas as amostras apresentam um perfil de emissão semelhante para excitação de 230 nm. Porém, para o fósforo produzido com GL é observado um pico de emissão de baixa intensidade em torno de 616 nm. O surgimento deste pico nesta faixa do espectro está relacionado com a presença significativa da fase GAP nesta amostra. Isso por que, a linha adicional observada corresponde a componente de maior intensidade da transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow^{7}F_{2}$  para o Eu<sup>3+</sup> incorporado na estrutura GAP, o que é visto em outros trabalhos na literatura [110, 111]. Dessa forma, está evidente que o Eu<sub>2</sub>–GAP influencia na emissão total do fósforo preparado com GL. No entanto, para as amostras de LA e MD, as quais apresentam menor percentual da fase *peroviskita* e, consequentemente, menor quantidade de Eu<sub>2</sub>–GAP, a linha de emissão adicional é consideravelmente reduzida e com isso o espectro mantem as características de emissão do Eu<sup>3+</sup> incorporado na fase GAG.



Figura 4.10: Espectro de emissão do fósforo  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ : Eu<sub>0.03</sub> ( $\lambda_{ex} = 230$  nm) em função dos diferentes agentes quelantes – GL, LA e MD.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de emissão dos fósforos  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> sob excitação de 264 nm. Em comparação aos espectros obtidos quando excitados em 230 nm, observa-se claramente que o perfil da emissão dos fósforos, vistos na Fig. 4.10 é completamente alterado na excitação de 264 nm. Este resultado está de acordo com o que foi demonstrado na análise dos espectros de excitação, onde constatou-se que este comprimento de onda corresponde a energia adequada para se obter a emissão referente ao Eu<sub>2</sub>–GAP (Fig. 4 e 5). Na estrutura ortorrômbica GAP, o sítio ocupado pelo Eu<sup>3+</sup> possui simetria pontual *C<sub>s</sub>*, com pelo menos uma posição não-centrossimétrica [100, 107]. Neste caso, a transição hipersensível  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$  é permitida [53] o que explica sua alta intensidade em relação a transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$ . Um comportamento comum em todas as amostras sob excitação de 264 nm é o nítido desdobramento das linhas de emissão  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1,2}$ .

A divisão dos níveis não-degenerados em 2J+1 componentes de campo cristalino depende da classe de simetria do sistema cristalino [53]. A transição de dipolo magnético, por exemplo, que é triplamente degenerada, se divide em 3 componentes (592, 595 e 599 nm), o que é um comportamento típico do Eu<sup>3+</sup> quando inserido em sistemas de simetria

ortorrômbica (grupo pontual *Cs*) [51, 52, 104]. Como esperado, o fósforo produzido com GL apresenta maior intensidade luminescente, devido ao alto percentual da fase GAP nesta amostra. No entanto, apesar de apresentarem perfil espectral similar a GL, as amostras de LA e MD tem baixa intensidade luminescente, o que se deve ao baixo teor da fase secundária em ambos os casos.



**Figura 4.11:** Espectro de emissão do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> excitado em 264 (a), 275 (b) e (c) 395 nm em função dos diferentes agentes quelantes

Os espectros de emissão obtidos para excitação de 275 nm apresentam um comportamento semelhante ao relatado anteriormente e são mostrados na Fig. 4.11(b). Essa energia corresponde a excitação direta dos níveis ( ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$ ) do íon Gd<sup>3+</sup> e a emissão observada ocorre devido ao processo de transferência de energia para os ativadores Eu<sup>3+</sup>.

Diversos autores têm relatado diferentes mecanismos de transferência de energia  $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ em uma variedade de compostos inorgânicos [12, 102, 105].

Geralmente, este processo se dá quando a energia de excitação (275 nm) é absorvida pelos íons  $Gd^{3+}$  que são excitados do estado fundamental  ${}^8S_{7/2}$  para os níveis excitados  ${}^6I_J$ . Em seguida, através de transições não-radiativas, os elétrons decaem para o estado  ${}^6P_J$  do  $Gd^{3+}$ preenchendo seus níveis de energia. Nesta etapa, a energia de excitação dos íons  $Gd^{3+}$  migram para os níveis excitados do Eu<sup>3+</sup> ocorrendo o processo de transferência de energia propriamente dito. Após isso, ao atingirem o nível  ${}^5D_0$ , os elétrons finalmente decaem para níveis do estado fundamental  ${}^7F_J$  por meio de processos radiativos e as emissões características do Eu<sup>3+</sup> são observadas [12, 102, 105].



**Figura 4.12:** Ilustração do processo de Transferência de Energia entre os íons Gd<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>. (Fonte: [111])

Observa-se que, todos os espectros obtidos apresentam intensidade comparável a dos discutidos anteriormente e isso demonstra a eficiente transferência de energia  $Gd^{3+}\rightarrow Eu^{3+}$ . Assim como para a excitação de 264 nm, a amostra produzida com GL apresenta a maior intensidade luminescente e seu espectro possui a forma de emissão característica do Eu<sub>2</sub>-

GAP. Isso ocorre devido à proximidade da energia da transição  ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{J}$  do Gd<sup>3+</sup> com a energia da CTB referente ao Eu<sub>2</sub>–GAP, o que está explicito pela sobreposição dessas duas bandas de excitação, como mostrado nas Figuras 4.8 e 4.9. No entanto, para as amostras de LA e MD a intensidade e o perfil dos espectros são claramente alterados, o que é constatado pela redução no desdobramento das linhas de emissão, assim como pelo aumento da intensidade da transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  em relação a  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ . Considerando que nestas amostras a fase *garnet* é predominante, possivelmente a transferência de energia tende a ser maior para os níveis excitados referentes ao Eu<sub>1</sub>–GAG e, consequentemente, sua contribuição para o espectro de emissão dos fósforos passa a ser dominante.

A Fig. 4.11(c) apresenta os espectros de emissão do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> sob excitação de 395 nm, ou seja, na região da transição  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ . Esta transição permite a excitação direta nos níveis da configuração 4f<sup>6</sup> do íon Eu<sup>3+</sup>. Observa-se que os espectros obtidos apresentam baixa intensidade quando comparados aos demais discutidos anteriormente, porém o perfil da emissão deve ser considerado.

Em comparação com a emissão observada para excitação de 264 e 275 nm, o comportamento da emissão é diferente. No entanto, em relação aos resultados para a excitação de 230 nm, o perfil de emissão apresentado é semelhante. A amostra de GL apresenta novamente a linha adicional em 616 nm, a qual é praticamente extinta nas amostras de LA e MD. Além disso, a transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$  é a mais intensa nos espectros e isso indica que a resposta luminescente do Eu<sup>3+</sup> em locais centrossimétricos é dominante. Logo, este resultado sugere que a excitação em 395 nm ( ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}L_{6}$ ) favorece a emissão do Eu<sub>1</sub>-GAG e, assim como para a excitação de 230 nm, o espectro adota o perfil de emissão da fase *garnet*.

Na análise do espectro de emissão do íon  $Eu^{3+}$  em diferentes materiais, o cálculo da razão assimétrica é fundamental para estimar sua simetria local [106, 107]. Por definição, este parâmetro (geralmente indicada por: R<sub>21</sub>) consiste na razão entre a intensidade integrada da transição dipolo elétrico forçado e a transição dipolo magnético, ou seja,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}/{}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ , e vem sendo comumente utilizada por vários autores [106–109].

No entanto, nos casos de hospedeiros em que o  $Eu^{3+}$  pode ocupar mais de uma simetria local é recomendável separar a contribuição da emissão do íon em cada sítio específico (Kolesnikov et al. 2018). Devido a presença da fase secundária GAP nas amostras, esta afirmação dever ser considerada e o cálculo da razão assimétrica (R<sub>21</sub>) foi realizado para cada espectro de emissão obtido em diferentes excitações, onde distinguiu-se claramente a contribuição da emissão do Eu<sub>1</sub>–GAG e do Eu<sub>2</sub>–GAP.

A Fig. 4.13 mostra os gráficos com valores de R<sub>21</sub> para as amostras preparadas com diferentes agentes quelantes. Para a excitação de 230 nm, ou seja, correspondente ao Eu<sub>1</sub>– GAG, observa-se que os valores da R<sub>21</sub> são menores que 1.0 e isso indica a predominância da transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$ . Comportamento similar é registrado para a excitação de 395 nm ( ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}L_{6}$ ). Por outro lado, para a excitação de 264 nm, a qual é referente ao Eu<sub>2</sub>–GAP, os valores da R<sub>21</sub> são maiores que 1.0, devido a predominância da transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$ . Este mesmo comportamento também é observado para excitação de 275 nm ( ${}^{8}S_{7/2}\rightarrow{}^{6}I_{J}$ ). No entanto, um fato em comum nestes resultados é que a amostra de GL apresenta o maior valor da R<sub>21</sub>, enquanto que para LA e MD o valor de R<sub>21</sub> é drasticamente reduzido.

É bem definido que quanto menor a razão de assimetria mais próximo o ambiente local do  $Eu^{3+}$  esta da geometria centrossimétrica. Assim, a redução observada na R<sub>21</sub> está diretamente relacionada a redução do percentual da fase secundária GAP. Logo, os resultados da R<sub>21</sub> concordam com os dados de refinamento *Reitveld*, sugerindo que nos fósforos de LA e MD a contribuição do Eu<sub>2</sub>–GAP é reduzida e, consequentemente, as propriedades estruturais e luminescentes da fase *garnet* são predominantes.

De modo geral, os dados de excitação e emissão das amostras produzidos com diferentes agentes quelantes corroboram com os dados estruturais de DRX e Refinamento *Reitveld*.



Figura 4.13: Valores da R<sub>21</sub> para excitação de 230 (a), 395 (b), 264 (c) e 275 nm (d) do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> produzido com diferentes agentes quelantes.

#### 4.2.4 XANES e XEOL

No intuito de complementar os resultados estruturais e luminescentes foi realizada análise de XAS e XEOL para o  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> produzido com diferentes agentes quelantes. A Fig. 4.14 mostra os espectros de XANES de todas amostras registrados em torno da borda L<sub>III</sub>–Eu (6977 keV). Em todos os casos, os espectros são dominados por apenas um pico de absorção intenso e bem definido, o qual está associado à transição eletrônica  $2p^{3/2}$ —>5d do íon Eu<sup>3+</sup>. Isso indica que o íon Eu permanece com mesmo estado de oxidação como esperado, uma vez que em hospedeiros GAG os lantanídeos trivalentes substituem os sítios de Gd<sup>3+</sup>.

A derivada dos espectros XANES (inset da Fig. 4.14) também confirmam esta indicação, onde a posição da borda é determinada a partir dos pontos de inflexão indicados

pelo máximo na primeira curva da derivada e apenas o pico referente ao Eu<sup>3+</sup> é observado. Dessa forma, constata-se que os diferentes agentes quelantes ou a presença da fase GAP nas amostras não ocasionam mudança na valência do dopante.

Os espectros XEOL integral, registrados simultaneamente com o XANES e normalizados pela intensidade inicial do feixe de radiação (I<sub>0</sub>), também são mostrados na Fig. 4.14. A análise combinada de XANES e XEOL permite construir a relação entre a luminescência observada e o tipo de elemento que é responsável por isso, além de prever o ambiente químico que leva a tal luminescência. Isso é particularmente importante ao analisar o papel do dopante ou ainda luminescência de defeitos estruturais, bem como identificar o componente emissor de luz em uma mistura de materiais [96].

Os espectros de XEOL integral têm forma idêntica ao de XANES, com apenas uma borda de absorção em torno de 6977 eV. Além disso, também é observado um salto de borda positivo nas curvas XANES – XEOL integral. De acordo com o estudo proposto por Emura et al. [117], o salto de borda positivo visto nos espectros fornece uma evidencia de que não há competição entre os diferentes canais de excitação. Isto quer dizer que a energia dos raios X incidente é preferencialmente absorvida e eficientemente transferida para os canais ópticos do sólido. Assim, a recombinação dos pares portadores de carga pode excitar diretamente os centros luminescentes do material, que são os íons Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 4.14:** Curvas XAS e XEOL integral do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> produzido com diferentes agentes quelantes. (inset: primeira derivada da absorção)

Os espectros de emissão XEOL das amostras do  $Gd_{2.97}Al_5O_{12}$ :Eu<sub>0.03</sub> foram obtidos com a excitação em torno da borda L<sub>III</sub>–Eu e são apresentado na Fig. 4.15. Todos os espectros são formados pelas linhas de emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (J = 1 – 4) típicas do íon Eu<sup>3+</sup>. Observa-se que o perfil da emissão XEOL de cada amostra é semelhante aos resultados de PL para excitação de 230 e 395 nm. A transição de dipolo magnético  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  tem seu pico de emissão em 592 nm independente do agente quelante utilizado na síntese.

Por outro lado, a amostra preparada com GL a transição hipersensível  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ apresenta um leve deslocamento em sua linha de emissão mais acentuada, em torno de 613 nm. Este comportamento está relacionado a forte presença da fase GAP nesta amostra. No entanto, para a LA e MD, que tem menores percentuais da fase *peroviskita*, a intensidade da transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  diminui e o pico mais acentuado desloca-se para 609 nm. Além disso, a explicita diferença de intensidades entre as transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  demonstram que a emissão do fósforo é proveniente do Eu<sup>3+</sup> incorporado no ambiente centrossimétrico. Esta indicação é reforçada pelos valores da razão assimétrica R<sub>21</sub> dos espectros de emissão XEOL que são mostrados na Fig. 4.16.

Assim como para a  $R_{21}$  obtida a partir dos espectros PL, as amostras de LA e MD apresentam os menores valores confirmando que a emissão referente ao Eu<sub>1</sub>–GAG é dominante. O processo de emissão XEOL consiste essencialmente é um fenômeno de transferência de energia do hospedeiro para os centros opticamente ativos. A absorção de fótons de raio X gera um grande número de elétrons e buracos, os quais são multiplicados no sólido cristalino através de processos secundários (raios X secundários, elétron Auger, dispersão inelástica) e ao atingirem o fundo da banda de condução (elétrons) e o topo da banda de valência (buracos), ocorre a transferência de energia para os centros luminescentes ocasionando a emissão de luz [45, 111].

Assim, em nosso caso, apesar da presença da fase secundária GAP, a energia de excitação é transferida preferencialmente para o  $Eu_1$ –GAG, como demonstra os espectros de emissão. Logo, estes resultados sugerem que os fósforos produzidos apresentam propriedades luminescentes apropriadas de materiais aplicados como cintiladores em sistemas de detecção.


Figura 4.15: Espectro de emissão XEOL do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> produzido com diferentes agentes quelantes



Figura 4.16: Valores da R<sub>21</sub> obtidos pelos espectros de emissão XEOL do Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> produzido com diferentes agentes quelantes

# 4.3 (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> DOPADO COM Eu<sup>3+</sup> PRODUZIDO COM PVA 4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E REFINAMENTO REITVELD

Além das amostras produzidas com diferentes açucares, também foi realizada a produção do composto  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$ :Eu (x = 0 – 3), pelo sol-gel com PVA como agente complexante, onde foi investigado a influência da concentração de Gd nas propriedades estruturais, assim como na resposta luminescente do íon dopante Eu<sup>3+</sup>. A Figura 4.17 mostra os espectros de DRX obtidos para estas amostras em função da concentração de Gd<sup>3+</sup>. Para fins de referência, os dados obtidos foram comparados aos padrões ICSD:73-3185 [119], ICSD:73-1371 [120] e ICSD: 73-9322 para Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG), Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GAG) e GdAlO<sub>3</sub>, respectivamente, também apresentados na figura.

Pode-se observar que para  $x \le 2,0$  as amostras apresentam a fase única *garnet*, o que significa que o Y foi substituído por Gd e isso não acarretou na formação de fase secundária. No entanto, para as amostras com maiores concentrações de Gd (x = 2,5 e 3,0), os picos da fase GAG são dominantes, porém vários picos correspondentes a fase secundária GAP [121] também são observados. Este comportamento já era previsto uma vez que os compostos da família RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> são termodinamicamente estáveis apenas para íons RE<sup>3+</sup> menor raio iônico que íons Gd<sup>3+</sup>, como já relatado anteriormente. Apesar disso, verifica-se que com a redução na concentração de Gd, e consequente aumento do conteúdo de Y, os picos atribuídos a estrutura GAP diminuem gradativamente, revelando a possível estabilização do sistema GAG.

Este efeito de estabilização pode ser constatado para x = 2, ou seja, para a amostra Y<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu. Observa-se que os picos da fase GAP são completamente removidos, implicando na obtenção da fase única, portanto, a estrutura GAG estável. Estes resultados estão de acordo com os relatos da literatura, os quais mencionam que a fase GAG estável é obtida realizando a substituição do Gd<sup>3+</sup> por íons RE<sup>3+</sup> de menor raio iônico, a exemplo do  $Y^{3+}$  [22]. Outro ponto a ser observado na análise do DRX é que conforme a concentração de Gd<sup>3+</sup> aumenta ocorre um leve deslocamento nos picos de difração para a direção de ângulos menores. Isso está evidente no *inset* da figura, na região entre 2 $\theta \sim 38$  e 40°, e este comportamento sugere possíveis mudanças nos parâmetros de célula unitária da estrutura associados com a variação na concentração de Y e Gd.



**Figura 4.17:** Padrões de DRX do composto (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu preparado pelo método sol-gel modificado usando PVA.

A fim de complementar as informações apresentadas pela análise de DRX foi realizado o refinamento *Rietveld* das amostras do composto  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$ :Eu. A Fig. 4.18 apresenta os gráficos para as amostras de x = 2,97 até x = 2. Os dados obtidos possibilitaram expressar de forma quantitativa os efeitos da variação do conteúdo de Gd e Y na composição da estrutura. De forma análoga às análises anteriores foram utilizados os dados cristalográficos ICSD:73-137, correspondente a fase principal (Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), e ICSD: 73-9322, identificado pela fase secundária (GdAlO<sub>3</sub>). Na figura são apresentados os valores referentes a quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras, onde consideramos a formação estrutural da fase *garnet* Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e a fase *perovskita* GAP. Para a amostra de x = 3, a fase GAG representa cerca de 41,19% da formação estrutural, enquanto a maior porcentagem, cerca de 58,81%, corresponde à estrutura *perovskita*, neste caso, sendo a fase cristalina predominante. Isso pode ser verificado pela maior intensidade de picos indexados com a estrutura GAP em relação ao sistema GAG.

Pode-se observar que a diminuição na concentração de Gd, e consequentemente o aumento no teor de Y, promove a redução do percentual da fase GAP. Na amostra com x = 2,5, por exemplo, a fase GAP tem uma redução significativa e representa apenas 9,63% da formação estrutural, o que é evidente pela redução dos picos referentes a essa estrutura. Por fim, para a amostra com x = 2,0, a formação estrutural é composta apenas da fase GAG, ou seja, sem a presença da estrutura GAP, que foi completamente removida. Estes resultados estão em total acordo com as discussões anteriores, confirmando que a redução da concentração Gd, aumentando o por Y estabiliza a fase GAG.



**Figura 4.18:** Refinamento *Rietveld* das amostras  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$ :Eu com x = 3, 2,5 e 2,0 e o percentual de fases cristalinas em função da concentração de Gd.

Através dos dados de refinamento *Rietveld* também foram obtidos os parâmetros de rede para todas as amostras os quais são mostrados na Tabela 3. Ao analisar os valores descritos em função da concentração de Gd, constata-se que os valores crescem de com o aumento do teor de Gd a estrutura. Isso está explícito na Figura 4.18, na qual é apresentado o ajuste linear obtido com base nos valores parâmetro de rede, os quais aumentam linearmente com a concentração de Gd. Estes comportamento está de acordo com a lei de Vegard, a qual afirma que os parâmetros cristalográficos de uma solução sólida substitucional contínua mudam linearmente com a concentração dos cátions constituintes [122], neste caso Y e Gd.

O deslocamento observado nos picos de DRX (Figura 4.17) está intimamente relacionado a essa mudança nos parâmetros de rede, o que é atribuído à substituição de íons  $Y^{3+}$  pelos íons  $Gd^{3+}$  maiores. Devido ao raio iônico do  $Gd^{3+}$  (1,053 Å) [123] ser maior que o do  $Y^{3+}$  (1,019 Å) [123], a substituição de  $Gd^{3+}$  por  $Y^{3+}$  deve aumentar o parâmetro de rede da estrutura de RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

	Parâmetros de Rede			
Composição das amostras (Y e Gd)	а	b	С	Volume da célula unitária
(Gd <sub>3,0</sub> )	12,108864	12,108864	12,108864	1775,46
(Gd <sub>2,5</sub> Y <sub>0,5</sub> )	12,090803	12,090803	12,090803	1767,52
$(Gd_{2,0}Y_{1,0})$	12,070143	12,070143	12,070143	1758,48
$(Gd_{1,5}Y_{1,5})$	12,047096	12,047096	12,047096	1748,43
$(Gd_{1,0}Y_{2,0})$	12,035323	12,035323	12,035323	1743,31
$(Gd_{0,5}Y_{2,5})$	12,019462	12,019462	12,019462	1736,42
(Y <sub>3,0</sub> )	12,011210	12,011210	12,011210	1732,84

**Tabela 3:** Parâmetros de célula unitária obtidos pelo refinamento das amostras do<br/>composto  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$ :Eu.



Figura 4.19: Parâmetro de rede do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu em função da concentração de Gd.

## 4.3.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (VUV – UV)

Além do estudo estrutural, as amostras do composto  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$ :Eu também foram submetidas a caracterização óptica através da fotoluminescência. Foram obtidos espectros de excitação e emissão utilizando-se radiação síncrontron como fonte de energia. Os espectros de excitação na região VUV são mostrados na Fig. 4.20. Observa-se que todos espectros são compostos por três bandas: uma banda ampla e intensa iniciando em cerca de 6,0 eV (~206 nm) e duas bandas menos intensas, situadas em torno de 4,65 eV (~267 nm) e 5,6 eV (~220 nm) respectivamente. A presença da banda em 4,65 eV é consistente com a posição esperada para a transição entre os níveis <sup>6</sup>I<sub>J</sub> do íon Gd<sup>3+</sup>. Sua intensidade aumenta com a concentração de Gd<sup>3+</sup>, o que pode ser atribuído a uma forte transferência de energia do íon Gd<sup>3+</sup> para o Eu<sup>3+</sup>, visto que o Gd<sup>3+</sup> é um ótimo sensibilizador da emissão deste dopante, como discutido anteriormente (Figura 4.12) [12, 102, 105].

A banda em 5,6 eV é atribuída a transferência de carga (CTB) do tipo  $O^{2-}$ -Eu<sup>3+</sup>, a qual corresponde à transição eletrônica do orbital 2p do  $O^{2-}$  para o orbital 4f do Eu<sup>3+</sup>. É possível notar que a CTB torna-se mais intensa e desloca-se para região de menor energia

para amostra x = 2,97, ou seja, a maior concentração de  $Gd^{3+}$ . A presença da estrutura GAP nesta amostra contribui para as mudanças no ambiente local dos íons  $Eu^{3+}$ , uma vez que a fase perovskita foi identificada em maior quantidade, como mostraram os dados de refinamento Rietveld. A simetria local ocupada pelo  $Eu^{3+}$  em GAP (simetria pontual Cs) é diferente da estrutura GAG (simetria pontual D<sub>2</sub>) o que pode resultar em deslocamentos na CTB, por esta se tratar de uma transição permitida e sensível a mudanças no ambiente químico.

A mudança na posição e intensidade da CTB também pode ser é influenciada pela covalência da ligação  $Eu^{3+}-O^{2-}-RE^{3+}$ , que está intimamente relacionada à eletronegatividade do  $RE^{3+}$  que ocupa a matriz *garnet*. Isso é relatado no trabalho de Li et al. [108], que realiza o estudo do composto (Gd,Lu)AG dopado com  $Eu^{3+}$ , investigando a substituição de Gd por Lu. Os autores destacam que o deslocamento constatado na transferência de carga está associado a maior eletronegatividade do  $Lu^{3+}$  em relação ao  $Gd^{3+}$ . Sendo assim, no caso do presente estudo, a substituição de  $Y^{3+}$  por  $Gd^{3+}$  menos eletronegativo diminui a atração de elétrons para o íon  $RE^{3+}$  na ligação  $Eu^{3+}-O^{2-}-RE^{3+}$ , reduzindo a energia necessária para excitar elétrons 2p do  $O^{2-}$  para níveis 4f do  $Eu^{3+}$ . Portanto, a substituição completa de  $Y^{3+}$  por  $Gd^{3+}$  na estrutura ( $Y_{2,97-x}Gd_x$ )Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> facilita a transferência de carga, resultando em um deslocamento mais acentuado da CTB para energias mais baixas [94, 101].



Figura 4.20: Espectros de excitação UV – VUV das amostras do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu.

A última banda larga observada no espectro de excitação (a cerca de 6,0 eV) está relacionada com a formação de pares elétrons-buracos correspondentes à absorção do topo da banda de valência (BV) para o fundo da banda de condução (BC). Utilizando os mínimos da primeira derivada do espectro de excitação, a energia de gap (Eg) do hospedeiro pode ser estimada. Assim, obteve-se o valor de band-gap para cada amostra, como mostra a Fig 4.21. Em geral, o valor de band-gap dos *garnets* RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> depende da sua composição química e está associado ao tipo de RE da estrutura (RE = Gd, Y, Lu, etc.).

Li et al. [19], por exemplo, estimaram que o intervalo de bandas do composto (Gd<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> aumenta linearmente com a concentração de Lu<sup>3+</sup> no hospedeiro. No presente estudo, os valores de Eg diminuem com a concentração de Gd, sendo 6,55 e 6,09 eV para x = 0 e 3, respectivamente. De acordo com Chen et al. [124], a mudança na energia de gap neste tipo de estrutura *garnet* pode ser atribuída à hibridização dos orbitais 5d do Gd e 4d do Y com o orbital 2p do O, o que gera uma distribuição de elétrons em uma escala maior de níveis de energia, modificando o intervalo de energia entre a BV e a BC. Provavelmente este é o mesmo efeito observado nas amostras do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu, uma vez que com a

substituição de Y por Gd o valor de gap tende a diminuir. Os valores de Eg encontrados no presente trabalho para a estrutura YAG estão em torno de 6,55 eV, concordando com resultados experimentais e previsões teóricas presentes na literatura [123, 124]. Além disso, Li et al. [19] e Wu e Ren [126] mostraram que os valores de band-gap dos compostos (Gd<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e (Gd<sub>x</sub>Lu<sub>3-x</sub>)Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Pr<sup>3+</sup> aumentam em com o aumento da concentração de Lu3+, ou seja, variam de acordo com o íon RE<sup>3+</sup> da estrutura.



Figura 4.21: Valor do gap Eg (eV) obtido do mínimo da primeira derivada do espectro de excitação VUV.

Para investigar o efeito da concentração de Gd nas propriedades luminescentes do  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$ :Eu sob excitação VUV e UV, os espectros de emissão fotoluminescente foram obtidos nas regiões de excitação de 5,6 eV (região da CTB) e 6,5 eV (região de band gap do hospedeiro), como mostrado nas Fig. 4.22(a) e 4.22(b), respectivamente. Todos os espectros de emissão são constituídos por grupos de várias linhas nítidas atribuídas às transições do íon Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>J</sub>, J = 0 – 4). Estas transições são proibidas por regra de seleção espectroscópica (Regra de Laporte) [127], uma vez que ocorrem no mesmo orbital (*f* –

*f*). Porém, devido a influência do campo cristalino gerado pela matriz hospedeira ocorrerá o desdobramento dos níveis 4f permitindo o surgimento das emissões características do íon dopante.

De modo geral, os resultados mostram que todas as amostras apresentam espectros de emissão semelhantes, apenas com variação de intensidade. Observa-se que, os picos mais intensos dos espectros têm seu máximo em 590 nm e 707 nm, sendo atribuídos às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ , respectivamente. A alta intensidade da transição de dipolo-magnético  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  em relação a transição por dipolo-elétrico  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , além da ausência da transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , é um indicativo de que a maioria dos íons Eu<sup>3+</sup> estão localizados em sítios com alta simetria.

Por outro lado, no caso da amostra de maior concentração de Gd, observa-se um perfil espectral diferente em relação as demais na excitação de 5,6 eV, em especial a posição do pico da transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  está explicitamente deslocado. Isso ocorre devido a presença significativa da fase secundária GAP, a qual foi quantificada como fase principal para a amostra de x = 3. Essa diferença no espectro de emissão se deve a diferença de simetria local do íon Eu<sup>3+</sup> ao ocupar sítios da fase GAP em comparação aos sítios da fase *garnet* GAG, como relatado na discussão da CTB. Já para as amostras a partir de x = 2,5 até x = 0, a influencia da fase GAP é removida e todas apresentam um perfil espectral semelhante.

Foi constatado também, que a intensidade total de emissão do Eu<sup>3+</sup> muda com o aumento da concentração de Gd, sendo a maior intensidade de emissão observada para a amostra Y<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu (ver Figura 4.23), ou seja, onde foi obtida a fase GAG estável. Por outro lado, a menor intensidade luminescente é observada para a amostra Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu. Estes resultados sugerem que a intensidade de emissão do composto (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu está intimamente relacionada à concentração de Gd.





Figura 4.22: Espectros de emissão do composto (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu excitado a (a) 5,6 eV (220 nm) e (b) 6,5 eV (190 nm).



Figura 4.23: Comparação da intensidade máxima dos picos de emissão das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 1, 2, 3 e 4).

É bem conhecido que a intensidade luminescente comumente depende da cristalinidade e do tamanho das partículas dos fósforos, e também está relacionada à distância média entre os centros luminescentes. Geralmente, é relatado que um aumento na temperatura de calcinação promove um aumento na intensidade da luminescência [38,54]. Temperaturas de calcinação mais altas geram tamanhos de partículas maiores, o que acaba favorecendo um aumento da intensidade luminescente. No entanto, no presente trabalho, o aumento da intensidade luminescente observado para a amostra  $Y_1Gd_2Al_5O_{12}$ :Eu pode estar, em parte, relacionada à distância entre os íons opticamente ativos e a simetria do campo cristalino local do Eu<sup>3+</sup>.

A razão assimétrica (R<sub>21</sub>), isto é, a razão das respectivas intensidades integradas das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  do Eu<sup>3+</sup>, pode ser vista como um indício sobre a natureza da

simetria local entorno do centro luminescente. Dessa forma, para o cálculo da relação  $R_{21}$  determinou-se a área sob a curva das transições de dipolo-magnético ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) e dipoloelétrico ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) em uma faixa de 585 – 600nm e 610 – 630nm, respectivamente. Os valores de  $R_{21}$  obtidos para todas as amostras são mostrados na Fig. 4.24. Pode-se observar que a razão assimétrica aumenta com a concentração de Gd na estrutura ( $Y_{3-x}Gd_x$ )Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu. Isto reflete a mudança do ambiente local do Eu<sup>3+</sup> durante a substituição de íon Y por Gd, sendo que o aumento do valor desse parâmetro sugere a redução da simetria local em torno do íon.

Observa-se claramente que a relação de assimetria é maior na amostra  $Gd_3Al_5O_{12}$ :Eu sugerindo que a simetria local do Eu<sup>3+</sup> é mais distorcida na estrutura com maior concentração de Gd. Esta distorção no sítio do Eu possivelmente está relacionada com presença significativa da fase secundária GAP nesta amostra, como mostrado pelos dados de quantificação do refinamento *Retiveld*.

Isso ocorre devido a simetria pontual do sítio ocupado pela Eu<sup>3+</sup> na estrutura GAP ser diferente da estrutura *garnet*, como relatado em discussões anteriores. Já para a amostra Y<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>Al5O12:Eu o valor da razão assimétrica é drasticamente reduzido em relação ao da amostra Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu, o que se deve a remoção total da fase secundária, como visto no refinamento, ocasionando a melhora na simetria local do íon Eu<sup>3+</sup>. Logo, as mudanças estruturais causadas pela variação na concentração de Gd afetam o campo de cristalino entorno do íon Eu<sup>3+</sup> modificando sua resposta luminescente.



Figura 4.24: Relação assimétrica R<sub>21</sub> para as amostras do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu

## **5 CONCLUSÃO**

Os resultados apresentados no presente trabalho foram destinados a descrever em detalhes as propriedades estruturais e luminescentes dos compostos  $Gd_3Al_5O_{12}$  puro e dopado com  $Eu^{3+}$  e  $(Y_{3-x}Gd_x)Al_5O_{12}$  dopado com  $Eu^{3+}$ , investigando a influência do agente quelante e da variação da concentração de Gd, respectivamente, o que foi realizado a partir de uma série de técnicas de caracterização estrutural e óptica (DRX, XANES, XEOL e PL).

Em relação as amostras do Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> puro e dopado com Eu<sup>3+</sup> a partir da síntese pelo sol-gel modificado foi determinando diferentes características na formação da fase, associadas as estruturas químicas de cada agente quelante utilizado (glicose, lactose e maltodextrina). As análises por DRX mostraram que a maioria das amostras cristalizaram com a fase GAG, porém acompanhada pela presença da fase secundária GAP. A análise de quantificação de fases com o refinamento Reitveld possibilitou a determinação dos percentuais das fases cristalinas GAG e GAP, e constatou-se que o menor percentual de fase secundária foi encontrado para a amostra preparada com MD, sendo definido então como o agente quelante mais adequado para a produção da fase GAG. O tamanho de cristalito obtido pelo método W.H demonstrou grande correlação com a coexistência das duas fases nas amostras produzidas. Além disso, a microdeformação determinada reforçou a atuação do agente quelante na melhora gradativa da cristalinidade das amostras, em virtude da melhora na complexação realizada na síntese.

Os dados de DRX e Refinamento Reitveld para as amostras dopadas mostraram grande semelhança com a análise do material puro, demonstrando a reprodutibilidade do resultado e reforçando que a MD foi o quelante mais eficiente para a obtenção da fase GAG. Os resultados de excitação e emissão PL reforçaram as informações estruturais. Na análise de excitação as mudanças observadas na CTB foram relacionadas a presença de dois sítios de simetria para o Eu<sup>3+</sup> (Eu<sub>1</sub>–GdAG e Eu<sub>2</sub>–GAP). Constatou-se que, o perfil de emissão dos fósforos foi alterado de acordo com o agente quelante utilizado na síntese, evidenciando a resposta luminescente do Eu<sup>3+</sup> em cada sítio específico. Na excitação de 264 e 275 nm, os fósforos de LA e MD apresentaram baixa intensidade, devido ao baixo teor de Eu<sub>2</sub>–GAP em ambos os casos. Por outro lado, na excitação de 230 e 395 nm foi constatado que a emissão do Eu<sub>1</sub>–GdAG foi predominante. Os valores da R<sub>21</sub> reforçaram as análises de excitação e emissão, concordando com os dados estruturais. As medidas de emissão XEOL demonstraram o eficiente mecanismo de cintilação das amostras Gd<sub>2.97</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sub>0.03</sub> e confirmaram que nesta excitação a emissão do Eu<sub>1</sub>–GdAG também é dominante. Portanto, a combinação dos

resultados apresentados confirma que os fósforos produzidos de forma inédita pelo sol-gel modificado mantem as propriedades estruturais e luminescentes da estrutura GdAG dopada com Eu<sup>3+</sup>.

Na análise das amostras do (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> foi demonstrado que rota de sol-gel usando PVA como um agente complexante foi eficiente. As medidas de DRX, combinadas com o refinamento Rietiveld, revelaram que a introdução dos íons Gd afeta significativamente a estrutura do cristal. A amostra com maior concentração de Gd<sup>3+</sup> apresentou a presença significativa da fase perovskita GdAlO3. Porém, para a amostra de composição Y<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu o percentual de fase secundária foi removido e o foi obtida a fase estável garnet. Foi constatado um aumento linear do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Gd<sup>3+</sup>, de acordo com a lei de Vegard para soluções sólidas. O estudo das propriedades de luminescência mostrou que todas as amostras (Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> apresentaram espectros de emissão compostos por várias linhas de emissão nítidas atribuídas às transições típicas do Eu<sup>3+</sup> e a maior intensidade foi constatada em 590 nm e 707 nm, correspondendo a as transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ , respectivamente. Os espectros de emissão também mostram que a substituição de Gd muda tanto a posição do pico quanto a intensidade correspondente às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_j$  (J = 1 2, 3, 4) do Eu $^{3+}$  nesses materiais. O pico de emissão mais intenso de todas as transições ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{i}$ , J = 0 – 4) foi encontrado para a composição Y1Gd2Al5O12:Eu, exatamente a fase estável GAG. Além disso, nossos resultados revelaram uma diminuição do band-gap óptico com o aumento da concentração de Gd. Dessa forma, foi constatado de maneira quantitativa e qualitativa a grande influência da concentração de Gd nas propriedades estruturais e luminescentes da matriz garnet (Y<sub>3-</sub>  $_xGd_x)Al_5O_{12}$  dopada com Eu<sup>3+</sup>.

#### **6 PERSPECIVAS PARA O TRABALHO**

A partir dos resultados apresentados nesta Tese, pretendemos dar continuidade as investigações das propriedades estruturais e luminescentes do composto  $Gd_3Al_5O_{12}$  tendo como perspectivas para trabalhos futuros:

- a) Realizar o estudo dos efeitos dos agentes quelantes (glicose, lactose e maltodextrina) no composto Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopado com outros TR<sup>3+</sup> (Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) dando ênfase a formação da fase *garnet* e as propriedades luminescentes dos íons dopantes em função do agente quelante.
- b) Realizar o estudo da influência da concentração do dopante (Eu, Tb e Ce) nas propriedades estruturais e luminescentes do composto Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> utilizando o agente quelante mais adequado.
- c) Otimizar a produção do composto Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> através da utilização do agente quelante mais promissor (MD maltodextrina) e a melhor concentração de Gd<sup>3+</sup> e Y<sup>3+</sup> (Gd<sub>2,0</sub>Y<sub>1,0</sub>), buscando a obtenção da fase *garnet* estável.

#### 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*. 2007.
- [2] Z. Xia and Q. Liu, "Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 59–117, 2016.
- [3] J. Tang, J. Gou, G. Li, Y. Li, and H. He, "Synthesis, structure and upconversion luminescence of Yb3+,Ho3+ co-doped Gd3Al5O12 garnet phosphor prepared by the Pechini sol–gel method," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 54435–54439, 2016.
- [4] P. Dorenbos, "Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE3(Al1-xGax)5O12 (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds," *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 310–318, 2013.
- [5] K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawa, A. Beitlerova, and M. Nikl, "Effects of Gd/Lu ratio on the luminescence properties and garnet phase stability of Ce3+ activated GdxLu3-xAl5O12 single crystals," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 80, no. February, pp. 98–105, 2018.
- [6] P. Głuchowski, M. Małecka, W. Stręk, W. Ryba-Romanowski, and P. Solarz, "Size Effect in Novel Red Efficient Garnet Nanophosphor," J. Phys. Chem. C, vol. 121, pp. 25561–25567, 2017.
- J. Li, J. Li, X. Li, and X. Sun, "Photoluminescence properties of phosphors based on Lu3+-stabilized Gd3Al5O12:Tb3+/Ce+ garnet solid solutions," *Opt. Mater.* (*Amst*)., vol. 62, pp. 328–334, 2016.
- [8] L. Tian, L. Wang, L. Zhang, Q. Zhang, and W. Ding, "Enhanced luminescence of Dy3+/Bi3+ co-doped Gd3Al5O12 phosphors by high-efficiency energy transfer," vol. 26, pp. 8507–8514, 2015.
- [9] L. Tian *et al.*, "Dy3+ doped thermally stable garnet-based phosphors: luminescence improvement by changing the host-lattice composition and co-doping Bi3+," vol. 6, pp. 32381–32388, 2016.
- [10] W. Wang, J. Li, X. Teng, and Q. Chen, "Luminescence properties of Y3+ stabilized Gd3Al5O12:Tb3+/Ce3+ phosphors with yellow light-emitting for warm white LEDs," J. Lumin., vol. 202, pp. 176–185, 2018.
- [11] P. Liu *et al.*, "Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to synthesize the Gd3Al2Ga3O12: Ce3+ persistent phosphor for AC-LEDs," *J. Alloys Compd.*, vol. 731, pp. 389–396, 2018.
- [12] J. Li, J. Li, X. Li, and X. Sun, "Tb3+/Eu3+ codoping of Lu3+-stabilized Gd3Al5O12 for tunable photoluminescence via efficient energy transfer," J. Alloys Compd., vol. 670, pp. 161–169, 2016.
- [13] M. Xu, Z. Zhang, J. Zhao, J. Zhang, and Z. Liu, "Low temperature synthesis of monodispersed YAG:Eu crystallites by hydrothermal method," *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 1075–1080, 2015.
- [14] M. Skruodiene, M. Misevicius, M. Sakalauskaite, A. Katelnikovas, and R. Skaudzius, "Doping effect of Tb3+ions on luminescence properties of Y3Al5O12:Cr3+phosphor," *J. Lumin.*, vol. 179, pp. 355–360, 2016.
- [15] D. Y. Kosyanov et al., "Effect of Nd3+ ions on phase transformations and

microstructure of 0 e 4 at .% Nd3+:Y3Al5O12 transparent ceramics," J. Alloys Compd., vol. 686, pp. 526–532, 2016.

- [16] R. Zhang *et al.*, "Preparation and luminescent performances of transparent screen-printed Ce3+:Y3Al5O12 phosphors-in-glass thick films for remote white LEDs," *J. Alloys Compd.*, vol. 720, pp. 340–344, 2017.
- [17] K. Bartosiewicz *et al.*, "Luminescence quenching and scintillation response in the Ce3+ doped GdxY3-xAl5O12 (x = 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2) single crystals," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 63, pp. 134–142, 2017.
- [18] X. Teng, J. Li, G. Duan, and Z. Liu, "Development of Tb3+ activated gadolinium aluminate garnet (Gd3Al5O12) as highly efficient green-emitting phosphors," J. *Lumin.*, vol. 179, pp. 165–170, 2016.
- [19] J. Li *et al.*, "Gadolinium aluminate garnet (Gd3Al5O12): Crystal structure stabilization via lutetium doping and properties of the (Gd1-xLux)3Al5O12solid solutions (x = 0-0.5)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, pp. 931–936, 2012.
- [20] X. Li, J. Li, Z. Xiu, D. Huo, and X. Sun, "Effects of Gd3+ Substitution on the Fabrication of Transparent (Y1-xGd)3Al5O12," J. Am. Ceram. Soc., vol. 93, pp. 2229–2235, 2010.
- [21] J. Li *et al.*, "Photoluminescent properties of new up-conversion phosphors of Yb/Tm co-doped (Gd1-xLux)3Al5O12 (x = 0.1–0.5) garnet solid solutions," vol. 582, pp. 623–627, 2014.
- [22] J.-G. Li and Y. Sakka, "Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, p. 14902, 2015.
- [23] J. Li, J.-G. Li, S. Liu, X. Li, X. Suna, and Y. Sakkab, "Greatly enhanced Dy3+ emission via efficient energy transfer in gadolinium aluminate garnet (Gd3Al5O12) stabilized with Lu3+," *J. Mater. Chem. C*, no. 1, pp. 7614–7622, 2013.
- [24] A. Leleckaite, A. Kareiva, H. Bettentrup, T. Jüstel, and H. J. Meyer, "Sol-gel preparation and characterization of codoped yttrium aluminium garnet powders," *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 631, no. 15, pp. 2987–2993, 2005.
- [25] B. K. Moon *et al.*, "Sintering temperature effect on structural and luminescence properties of 10mol% Y substituted Gd3A15O12:Ce phosphors," *Opt. Mater.* (*Amst*)., vol. 32, no. 2, pp. 293–296, 2009.
- [26] R. Mahiou, A. Potdevin, D. Boyer, G. Chadeyron, and B. Caillier, "Sol-gel based YAG:Tb3+ or Eu3+ phosphors for application in lighting sources," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 38, no. 17, pp. 3251–3260, 2005.
- [27] G. Seeta Rama Raju *et al.*, "Synthesis and luminescent properties of Dy3+:GAG nanophosphors," *J. Alloys Compd.*, vol. 481, no. 1–2, pp. 730–734, 2009.
- [28] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, and S. Maensiri, "Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe2O4, NiFe2O4, ZnFe2O 4 powders prepared by the Aloe vera extract solution," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 101–108, 2011.
- [29] G. da Costa Cunha, L. P. C. Romão, and Z. S. Macedo, "Production of alpha-

alumina nanoparticles using aquatic humic substances," *Powder Technol.*, vol. 254, pp. 344–351, 2014.

- [30] A. B. Andrade, N. S. Ferreira, M. V. dos S. Rezende, D. A. Hora, and V. C. Teixeira, "Effect of the PVA (polyvinyl alcohol) concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 60, pp. 495–500, 2016.
- [31] C. dos S. Bezerra, A. B. Andrade, P. J. R. Montes, M. V. do. S. Rezende, and M. E. G. Valerio, "The effects of cooling rate on the structure and luminescent properties of undoped and doped SrAl2O4 phosphors," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 72, pp. 71–77, 2017.
- [32] A. J. S. Silva, A. B. A. Patresio A.M. Nascimento, D. V. Sampaio, R. S. S. Benjamin J.A. Moulton, and M. V. dos S. Rezende, "X-ray excited optical luminescence changes induced by excess/deficiency lithium ions in rare earth doped LiAl5O8," *J. Lumin.*, vol. 199, pp. 298–301, 2018.
- [33] M. V. do. S. Rezende, A. B. Andrade, R. S. Silva, P. A. M. Nascimento, and A. J. S. Silva, "Effects of X-ray irradiation on the luminescent properties of Eu-doped LiSrPO4 phosphors produced using the sol-gel method with glucose," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017.
- [34] M. V. dos S. Rezende, V. C. Teixeira, A. B. Andrade, N. S. Ferreira, and D. A. Hora, "X-ray excited optical luminescence of Eu-doped YAG nanophosphors produced via glucose sol-gel route," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 10516– 10519, 2016.
- [35] R. J. D. Tilley, Colour and the Optical Properties of Materials.
- [36] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. 2005.
- [37] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
- [38] M. Fox, "Optical properties of solids." American Association of Physics Teachers, 2002.
- [39] C. R. Ronda, No Title Luminescence: From Theory to Applications. 2007.
- [40] B. C. G. G. Blasse, "G. Blasse, B. C. Grabmaier Luminescent Materials 1994.pdf." 1994.
- [41] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, "Identification of minerals," Mod. Lumin. Spectrosc. Miner. Mater., pp. 315–322, 2005.
- [42] C. M. de Abreu, "Caracterização do composto luminescente CdSiO3 produzido por rota de sol-gel," Universidade Federal de Sergipe, 2015.
- [43] M. J. Weber, "Inorganic scintillators: Today and tomorrow," J. Lumin., vol. 100, no. 1–4, pp. 35–45, 2002.
- [44] S. E. Derenzo, M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne, and M. K. Klintenberg, "The quest for the ideal inorganic scintillator," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 505, no. 1–2, pp. 111–117, 2003.

- [45] M. Nikl, "Scintillation detectors for x-rays," *Measurement Science and Technology*, 2006.
- [46] M. Nikl, "Scintillation detectors for x-rays," Meas. Sci. Technol., vol. 17, pp. R37–R54, 2006.
- [47] D. A. Atwood, *The rare earth elements: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [48] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry. 2006.
- [49] J. H. L. Voncken, "Physical and chemical properties of the rare earths," in *The Rare Earth Elements*, Springer, 2016, pp. 53–72.
- [50] S. V. Eliseeva and J. C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 189–227, 2010.
- [51] B. M. Walsh, "Judd-ofelt theory: principles and practices brian m. walsh," *Spectroscopy*, pp. 403–433, 2006.
- [52] G.-W. Christiane and K. Binnemans, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 23, 1996, pp. 121–283.
- [53] K. Binnemans, "Interpretation of europium (III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
- [54] J. A. Rodriguez and M. Fernández-García, Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. John Wiley & Sons, 2007.
- [55] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 2013.
- [56] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering, second edition," *Ceram. Process. Sintering, Second Ed.*, pp. 1–875, 2017.
- [57] G. J. Owens *et al.*, "Sol-gel based materials for biomedical applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, 2016.
- [58] G. Sangeetha, S. Rajeshwari, and R. Venckatesh, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 12, pp. 2560–2566, 2011.
- [59] G. da Costa Cunha, L. P. C. Romão, and Z. S. Macedo, "Production of alphaalumina nanoparticles using aquatic humic substances," *Powder Technol.*, vol. 254, no. March, pp. 344–351, 2014.
- [60] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, and S. Maensiri, "Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe 2O4, NiFe2O4, ZnFe2O 4 powders prepared by the Aloe vera extract solution," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. 101–108, 2011.
- [61] M. A. Gomes *et al.*, "Temperature-sensitive luminescence of Y2O3:Nd3+ nanocrystals produced by an eco-friendly route," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 89, no. November 2018, pp. 536–542, 2019.
- [62] M. de A. Gomes, "Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanocristalinos,"

Universidade Federal de Sergipe, 2014.

- [63] C. C. DeMerlis and D. R. Schoneker, "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 41, no. 3, pp. 319–326, 2003.
- [64] D. A. Hora, A. B. Andrade, N. S. Ferreira, V. C. Teixeira, and M. V. Marcos, "Effect of the PVA (polyvinyl alcohol) concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 60, pp. 495–500, 2016.
- [65] M. A. Gomes, A. B. Andrade, M. V. do. S. Rezende, and M. E. G. Valerio, "Production of Eu-doped BaAl2O4 at low temperature via an alternative sol-gel method using PVA as complexing agent," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 102, no. November 2016, pp. 74–78, 2017.
- [66] A. S. Laia *et al.*, "Nd3+-doped LiBaPO4 phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: A new strategy to increase the sensitivity," *Chem. Eng. J.*, vol. 399, no. June, 2020.
- [67] J. Klinkaewnarong, E. Swatsitang, C. Masingboon, S. Seraphin, and S. Maensiri, "Synthesis and characterization of nanocrystalline HAp powders prepared by using aloe vera plant extracted solution," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 2, pp. 521–525, 2010.
- [68] N. Ain Samat and R. Md Nor, "Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using Citrus aurantifolia extracts," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. SUPPL.1, pp. 545– 548, 2013.
- [69] M. V. Marcos, P. J. R. Montes, F. M. D. S. Soares, C. Dos Santos, and M. E. G. Valerio, "Influence of co-dopant in the europium reduction in SrAl2O 4 host," J. Synchrotron Radiat., vol. 21, no. 1, pp. 143–148, 2014.
- [70] D. V Sampaio, M. S. Silva, N. R. S. Souza, J. C. A. Santos, M. V. S. Rezende, and R. S. Silva, "synthesized by the proteic sol – gel method," vol. 44, no. May, pp. 15526–15530, 2018.
- [71] R. O. Silva, J. R. Freitas Filho, and J. C. R. Freitas, "D-glucose, a fascinating biomolecule: History, properties, production and application," *Rev. Virtual Quim.*, vol. 10, no. 4, pp. 875–891, 2018.
- [72] T. Liu and Y. Xu, "Synthesis of nanocrystalline LaFeO3 powders via glucose sol-gel route," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 1047–1050, 2011.
- [73] A. J. S. Silva *et al.*, "X-ray excited optical luminescence changes induced by excess/deficiency lithium ions in rare earth doped LiAl5O8," *J. Lumin.*, vol. 199, pp. 298–301, 2018.
- [74] N. S. Bell, D. R. Dunphy, T. N. Lambert, P. Lu, and T. J. Boyle, "In situ characterization of silver nanoparticle synthesis in maltodextrin supramolecular structures," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 134, pp. 98–104, 2015.
- [75] N. Castro, V. Durrieu, C. Raynaud, and A. Rouilly, "Influence of DE-value on the physicochemical properties of maltodextrin for melt extrusion processes," *Carbohydr. Polym.*, vol. 144, pp. 464–473, 2016.
- [76] C. Garnero, A. K. Chattah, and M. Longhi, "Supramolecular complexes of maltodextrin and furosemide polymorphs: A new approach for delivery systems,"

*Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 1, pp. 292–300, 2013.

- [77] Z. Xia and A. Meijerink, "Ce3+-Doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 275–299, 2017.
- [78] L. Seijo and Z. Barandiarán, "4f and 5d Levels of Ce3+ in D2 8-fold oxygen coordination," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 35, no. 11, pp. 1932–1940, 2013.
- [79] J. Li, J. Li, S. Liu, X. Li, and X. Sun, "The development of Ce3+ -activated (Gd,Lu)3Al5O12 garnet solid solutions as efficient yellow-emitting phosphors," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, p. 54201, 2013.
- [80] J. Li *et al.*, "Photoluminescent and cathodoluminescent performances of Tb3+ in Lu3+-stabilized gadolinium aluminate garnet solid-solutions of [(Gd1-xLux)1-yTby]3Al5O12," *RSC Adv.*, vol. 5, no. July, pp. 59686–59695, 2015.
- [81] J. Li, J. Li, X. Li, and X. Sun, "Up-conversion luminescence of new phosphors of Gd3Al5O12:Yb/Er stabilized with Lu3+," *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 3268–3274, 2016.
- [82] X. Teng, W. Wang, Z. Cao, J. Li, G. Duan, and Z. Liu, "The development of new phosphors of Tb3+/Eu3+ co-doped Gd3Al5O12 with tunable emission," *Opt. Mater.* (*Amst*)., vol. 69, pp. 175–180, 2017.
- [83] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [84] C. R. Brundle, C. A. Evans, L. Wilson, S. Wilson, and G. Wilson, *Encyclopedia* of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. Gulf Professional Publishing, 1992.
- [85] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [86] K. H. Hestnes and B. E. Sorensen, "Evaluation of quantitative X-ray diffraction for possible use in the quality control of granitic pegmatite in mineral production," *Miner. Eng.*, vol. 39, pp. 239–247, 2012.
- [87] R. J. Hill and C. J. Howard, "Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method," J. Appl. Crystallogr., vol. 20, no. 6, pp. 467–474, 1987.
- [88] X. Zhou *et al.*, "XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review," *Solid Earth Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 16–29, 2018.
- [89] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," J. Appl. Crystallogr., vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [90] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [91] R. Bhardwaj, A. Bharti, J. P. Singh, K. H. Chae, N. Goyal, and S. Gautam, "Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments," *Heliyon*, vol. 4, no. 4, p. e00594, 2018.

- [92] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, 2011.
- [93] G. Madhu, V. C. Bose, K. Maniammal, A. S. Aiswarya Raj, and V. Biju, "Microstrain in nanostructured nickel oxide studied using isotropic and anisotropic models," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 421, pp. 87–91, 2013.
- [94] P. Knauth and J. Schoonman, *Nanocrystalline metals and oxides: selected properties and applications*, vol. 7. Springer Science & Business Media, 2002.
- [95] M. Newville, "Fundamentals of XAFS," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 78, no. July, pp. 33–74, 2014.
- [96] L. Liu and T.-K. Sham, "Luminescence from TiO2 Nanotubes and Related Nanostructures Investigated Using Synchrotron X-Ray Absorption Near-Edge Structure and X-Ray Excited Optical Luminescence," *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, 2018.
- [97] R. L. Cavasso Filho, A. F. Lago, M. G. P. Homem, S. Pilling, and A. Naves de Brito, "Delivering high-purity vacuum ultraviolet photons at the Brazilian toroidal grating monochromator (TGM) beamline," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 156–158, pp. 168–171, 2007.
- [98] F. Euler and J. A. Bruce, "Oxygen coordinates of compounds with garnet structure," *Acta Crystallogr.*, vol. 19, no. 6, pp. 971–978, 2002.
- [99] D. du Boulay, N. Ishizawa, E. (Ted) N. Maslen, and IUCr, "GdAlO3 perovskite," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 60, pp. i120–i122, 2004.
- [100] J. Li *et al.*, "Effective lattice stabilization of gadolinium aluminate garnet (GdAG) via Lu3+ doping and development of highly efficient (Gd,Lu)AG:Eu3+ red phosphors," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 13, p. 035007 (9pp), 2012.
- [101] Z. Liu *et al.*, "Effects of chelating agents on electrochemical properties of Na0.9Ni0.45Mn0.55O2 cathode materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 855, 2021.
- [102] V. Boychuk, V. Kotsyubynsky, K. Bandura, I. Yaremiy, R. Zapukhlyak, and S. Fedorchenko, "Self-combustion synthesized NiFe2O4/reduced graphene oxide composite nanomaterials: Effect of chelating agent type on the crystal structure and magnetic properties," *Mater. Today Proc.*, vol. 35, no. xxxx, pp. 542–547, 2019.
- [103] N. Priyadharsini, P. Rupa Kasturi, A. Shanmugavani, S. Surendran, S. Shanmugapriya, and R. Kalai Selvan, "Effect of chelating agent on the sol-gel thermolysis synthesis of LiNiPO4 and its electrochemical properties for hybrid capacitors," J. Phys. Chem. Solids, vol. 119, no. February, pp. 183–192, 2018.
- [104] J. Hwan Kim, J. H. Jeong, B. Kee Moon, G. Seeta Rama Raju, J. Young Park, and H. Chae Jung, "Solvothermal synthesis and luminescence properties of Tb3+-doped gadolinium aluminum garnet," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 3, pp. 478– 482, 2010.
- [105] R. Tomala, K. Grzeszkiewicz, D. Hreniak, and W. Strek, "Downconversion process in Yb3+doped GdAG nanocrystals," J. Lumin., vol. 193, pp. 70–72, 2018.

- [106] B. Y. R. D. Shannon, M. H, B. N. H, G. O. H, M. Eu, and V. Cu, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides Central Research and Development Department, Experimental Station, E. L Du Pont de Nemours The effective ionic radii of Shannon & Prewitt [ Acta," October, 1976.
- [107] H. Ding *et al.*, "Gd3Al3Ga2O12:Ce,Mg2+ transparent ceramic phosphors for high-power white LEDs / LDs," vol. 47, no. November 2020, pp. 7918–7924, 2021.
- [108] J. Li, J. Li, J. Li, S. Liu, and X. Li, "Development of Eu3+ activated monoclinic, perovskite, and garnet compounds in the Gd2O3–Al2O3 phase diagram as efficient red-emitting phosphors," *J. Solid State Chem.*, vol. 206, pp. 104–112, 2013.
- [109] J. Yang *et al.*, "Tunable luminescence and energy transfer properties of GdPO4:Tb3+, Eu3+ nanocrystals for warm-white LEDs," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 85, pp. 71–78, 2018.
- [110] S. Zhang, Z. Dai, Z. Fu, X. Dong, X. Cui, and S. Zhou, "Study on preparation and luminescent properties of Eu3+-doped LaAlO3 and GdAlO3," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, pp. 212–216, 2012.
- [111] Y. Huang *et al.*, "Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of GdAlO3:Eu3+ microcrystals," *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 40–43, 2014.
- [112] K. Upadhyay, R. Kumar, and V. Dubey, "High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of Eu3+ doped," *Superlattices Microstruct.*, vol. 78, pp. 116–124, 2015.
- [113] H. Chae *et al.*, "Crystalline structure dependence of luminescent properties of Eu3+ -activated Y2O3-Al2O3 system phosphors," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, pp. 217-221, 2009.
- [114] I. E. Kolesnikov, A. V Povolotskiy, D. V Mamonova, M. D. Mikhailov, and A. V Kurochkin, "Asymmetry ratio as a parameter of Eu3+ local environment in phosphors," J. Rare Earths, vol. 36, pp. 474–481, 2018.
- [115] G. Tang, J. Zhu, Y. Zhu, and C. Bai, "The study on properties of Eu3+-doped fluorogallate glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 453, pp. 487–492, 2008.
- [116] D. A. Pawlak, M. Wencka, and M. Malinowski, "Laser site-selective spectroscopy of Eu3+ ions doped Y4Al2O9," vol. 58, pp. 412–417, 2016.
- [117] S. Emura, H. Maeda, and M. Nomura, "Variation of optical luminescence X-ray excitation spectra," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 208&209, pp. 108–110, 1995.
- [118] S. E. Derenzo, M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne, and M. K. Klintenberg, "The quest for the ideal inorganic scintillator," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 505, pp. 111–117, 2003.
- [119] L. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, and K. Woźniak, "Structure of YAG crystals doped/substituted with erbium and ytterbium.," *Inorg. Chem.*, vol. 43, pp. 7656–7664, Nov. 2004.

- [120] F. Euler and J. A. Bruce, "Oxygen coordinates of compounds with garnet structure," *Acta Crystallogr.*, vol. 19, no. 6, pp. 971–978, 1965.
- [121] D. Du Boulay, N. Lshizawa, and E. N. Maslen, "GdAlO3 perovskite," Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun., vol. 60, no. 12, pp. 120–122, 2004.
- [122] M. V. Marcos and C. W. A. Paschoal, "Radioluminescence enhancement in Eu<sup>3+</sup>doped Y3Al5O12 phosphors by Ga substitution," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 46, no. 3, pp. 530–535, 2015.
- [123] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," Acta Crystallogr. Sect. A, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [124] L. Chen *et al.*, "Charge deformation and orbital hybridization: Intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of Y3Al5O12:Ce<sup>3+</sup> luminescence by doping Gd<sup>3+</sup> for warm white LEDs," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. May, pp. 1–17, 2015.
- [125] A. B. Muñoz-García, E. Anglada, and L. Seijo, "First-principles study of the structure and the electronic structure of yttrium aluminum garnet Y3Al5O12," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 109, no. 9, pp. 1991–1998, 2009.
- [126] Y. Wu and G. Ren, "Energy transfer and radiative recombination processes in (Gd, Lu)3Ga3Al2O12:Pr3+ scintillators," Opt. Mater. (Amst)., vol. 35, no. 12, pp. 2146–2154, 2013.
- [127] K. Binnemans, "Interpretation of europium (III) spectra," vol. 295, pp. 1–45, 2015.