



Universidade Federal de Sergipe

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Física

**Influência da concentração do dopante nas propriedades
estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Ce}$**

MATHEUS SILVEIRA CAMPOS DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

Trabalho de Conclusão de Curso

São Cristóvão/SE

2022



Universidade Federal de Sergipe

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Física

Influência da concentração do dopante nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Ce}$

MATHEUS SILVEIRA CAMPOS DE OLIVEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

Trabalho de Conclusão de Curso

São Cristóvão/SE

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda ajuda e auxílio diariamente em tudo aquilo que eu não controlo e confio a Ele.

Agradeço aos meus pais, Jânea Silveira Campos de Oliveira e Elias Dionízio de Oliveira, por todo o apoio, auxílio e ensinamentos durante toda a minha vida, pelo amor e carinho diários e pela oportunidade de estudar e seguir carreira fazendo o que eu gosto e não simplesmente buscar dinheiro ou status.

Agradeço à minha irmã, Amanda Lettícia Silveira Campos de Oliveira, à minha família, às minhas amigas e à minha namorada, pelo apoio e compreensão tanto na hora do estudo ou trabalho quanto nas horas de relaxar e nos divertir.

Agradeço às minhas e aos meus colegas de curso e a todos e todas que conheci ao longo da graduação, que seguiram essa jornada dolorosa e prazerosa da graduação numa universidade federal, com tantas pessoas diferentes e de origens diversas, o que nos permite crescer e evoluir como pessoa.

Agradeço às professoras e professores que tive o prazer de estar em suas turmas, pelo conhecimento ofertado e absorvido ao longo do curso.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende, que me deu a oportunidade de trabalhar no laboratório, ingressando numa iniciação científica, e me inseriu nesse excitante universo da física experimental.

Agradeço aos companheiros e companheiras do Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF), que me ensinaram meu prazeroso trabalho durante a iniciação científica e me auxiliaram ao longo dos anos tanto na teoria da pesquisa quanto na prática laboratorial.

Agradeço ao Grupo de Pesquisa em Materiais do Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho e à equipe do Laboratório de Química Multiusuário II (CLQM - II) do Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Sergipe, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, pelo uso dos laboratórios para análise dos materiais ao longo dos meus anos de iniciação científica.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro no formato de bolsa de iniciação científica durante todos os anos de PIBIC.

Agradeço à Universidade Federal de Sergipe (UFS) bem como ao Centro de Ciências Exatas e de Terra (CCET), ao Departamento de Física (DFI), ao Departamento de Química (DQI) e ao Departamento de Matemática (DMA) por toda a vivência e conhecimentos adquiridos no ambiente universitário.

RESUMO

O Vanadato de Ítrio (YVO_4) é uma excelente matriz hospedeira para íons terras raras (TR), tendo boa estabilidade térmica e alta resistência mecânica. Fazendo uso das propriedades luminescentes dos íons TR que o dopam, o YVO_4 é largamente aplicado em materiais que fazem uso da luminescência, como em televisões, lâmpadas fluorescentes, e LEDs. Nesse trabalho, foram estudadas as características estruturais e ópticas do YVO_4 dopado com diferentes concentrações de Cério sintetizados usando glicose como agente polimerizante através da rota de síntese sol-gel modificada, escolhida devido à sua simplicidade de síntese e síntese em curto tempo e em temperatura não muito alta. A caracterização estrutural foi feita através da técnica de difratometria de raios X (DRX) a qual mostrou a formação de fase desejada para todas as amostras. Já as propriedades ópticas foram estudadas através dos espectros de fotoluminescência (FL) e diagrama de cromaticidade, que mostraram redução da intensidade com o aumento da concentração do dopante, tendo a maior intensidade para a amostra dopada com 1 mol% de Cério. O espectro de emissão apresentou a transição $5d - 4f$ característica do Cério e um conjunto de picos referentes às transições ${}^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2}$ e ${}^2D_{3/2} - {}^2F_{7/2}$. O diagrama de cromaticidade e seus dados confirmaram a emissão na faixa do azul com baixa variação de tonalidade referente à presença do Cério.

Palavras-chave: YVO_4 , Cério, fotoluminescência.

ABSTRACT

Yttrium Vanadate (YVO₄) is an excellent host matrix for rare earth (RE) ions, having good thermal stability and high mechanical strength. Making use of the luminescent properties of the RE ions that dope it, YVO₄ is widely applied in materials that make use of luminescence, such as televisions, fluorescent lamps, and LEDs. In this work, the structural and optical characteristics of YVO₄ doped with different concentrations of Cerium synthesized using glucose as polymeric agent through the modified sol-gel synthesis route, chosen due to its simplicity of synthesis and synthesis in short time and at not too high temperature, were studied. Structural characterization was performed using the X-ray diffraction technique (XRD) which showed desired phase formation for all samples. The optical properties were studied using photoluminescence spectra (PL) and chromaticity diagram, which showed higher intensity for the sample doped with 1 mol% of Cerium. The emission spectra showed the transition 5d – 4f of Cerium and a set of peaks referring to the $^2D_{3/2} - ^2F_{5/2}$ and $^2D_{3/2} - ^2F_{7/2}$ transitions. The chromaticity diagram and your data confirmed the emission in the range of blue with low shade variation referring to the presence of Cerium.

Keywords: YVO₄, Cerium, photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do YVO_4 . Retirada da Ref.[3].	8
Figura 2: Agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel, com a transição do sistema em sol (em a) para o sistema em gel (em f). Retirada da Ref.[19].	10
Figura 3: Redução do volume do gel após secagem à pressão ambiente. Adaptada da Ref.[19].	11
Figura 4: Raios incidentes sucessivos refletidos nos planos cristalográficos de um sólido cristalino. Retirada da Ref.[20].	12
Figura 5: Estrutura cristalina do YVO_4 do tipo zirconita. Adaptada da Ref. [30].	15
Figura 6: A configuração tetraédrica do VO_4 (à esquerda) e a configuração dodecaédrica do YO_8 (à direita). Adaptada da Ref. [30].	15
Figura 7: Balança de precisão utilizada para medição das massas das substâncias usadas. Retirada da Ref. [18].	20
Figura 8: Caminho percorrido por cada amostra, da esquerda para a direita: O sol aquecido no agitador magnético a 120°C por 2 horas na capela. Depois, o xerogel calcinado a 900°C por 2 horas no forno. Por fim, o equipamento usado para macerar a amostra.	20
Figura 9: Difratorômetro EMPYREAN SERIES 2 usado para produzir todas as medidas de DRX. Retirada da Ref. [18].	21
Figura 10: Espectrofluorímetro modelo FP-8600 usado para realização das medidas de fotoluminescência. Retirada da Ref. [18].	22
Figura 11: Suporte de modelo FPA – 810, à esquerda, e modelo de cela para amostra em pó PSH – 002, à direita. Adaptada da Ref. [52].	22
Figura 12: Padrões de DRX das amostras de $YVO_4:\text{Ce}$ sintetizadas com glicose, calcinadas a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$	23
Figura 13: Espectro de excitação fotoluminescente do $YVO_4:\text{Ce}$ com emissão fixa em 390 nm.	24
Figura 14: Espectro de emissão fotoluminescente do $YVO_4:\text{Ce}$ com excitação fixa em 245 nm.	25
Figura 15: Diagrama de cromaticidade do $YVO_4:\text{Ce}$ à excitação de 245 nm (à esquerda) e sua ampliação com legenda embaixo (à direita).	26

Sumário

RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
1. INTRODUÇÃO	8
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1. Método de síntese sol-gel	10
2.2. Difração de Raios X	11
2.3. Luminescência	12
2.3.1. Fotoluminescência	13
3. REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1. Vanadato de Ítrio	14
3.2. Íons terras raras	15
3.2.1. Cério	16
3.3. Método de síntese sol-gel	17
3.4. Fotoluminescência	18
4. METODOLOGIA	19
4.1. Síntese das amostras	19
4.2. Medidas de difratometria de raios X	20
4.3. Medidas de fotoluminescência	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6. CONCLUSÕES	28
7. FUTUROS TRABALHOS	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

O Vanadato de Ítrio (YVO_4) é um material que atua muito bem como rede hospedeira de metais terras raras (TR) [1, 2]. Ele tem boa estabilidade térmica e alta resistência mecânica o que o torna muito bom para dispositivos diversos, como lasers de estado sólido e polarizadores. O YVO_4 tem um sistema cristalino do tipo tetragonal, em que os íons de Vanádio são arrumados numa estrutura tetraédrica de Oxigênio, e o espaço entre essas estruturas isoladas é preenchido pelos íons de Ítrio (Y^{3+}), agrupados numa estrutura dodecaédrica por 8 átomos de Oxigênio, como mostrado na Figura 1. Geralmente ele é dopado com íons TR (de valência 3+) através da substituição parcial dos íons de Y^{3+} sem mudar a estrutura [3]. Quando dopado com metais TR, o YVO_4 pode ser usado em tubos de raios catódicos, em lâmpadas fluorescentes, em telas de plasma e para fabricação de LEDs e W-LEDs (LEDs que emitem luz branca) [2, 4, 5]. Além desses usos, há estudos para a aplicação como marcador de resíduos de tiros [3] e para aumentar a eficiência de células solares [6].

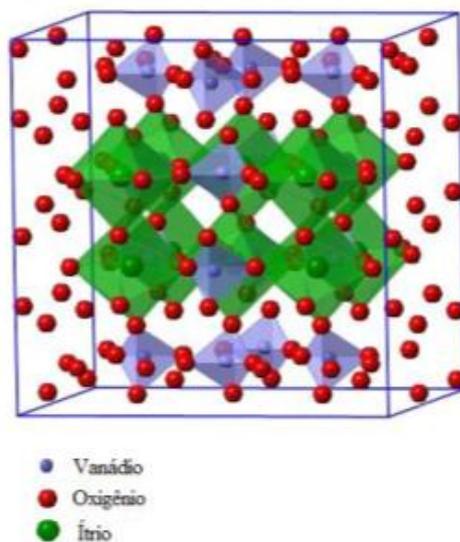


Figura 1: Estrutura cristalina do YVO_4 . Retirada da Ref.[3].

Luminescência é a propriedade de certos materiais de emitir radiação eletromagnética quando excitados por alguma fonte de energia e pode ser classificada de acordo com o tipo dessa fonte ou com o tempo e tipo da transição de energia [7]. Materiais contendo alguns íons TR ou metais de transição, como Európio, Cério, Crômio e Manganês, que têm a camada f ou a d semipreenchidas, apresentam essa propriedade [8, 9]. Um dos tipos de luminescência é a fotoluminescência, que se caracteriza por ter a fonte de excitação externa na região do infravermelho ao ultravioleta e pode ser dividida com relação à origem da propriedade

luminescente em intrínseca ou extrínseca [7, 10]. Um grupo de materiais com fotoluminescência extrínseca são os fósforos [7], que podem converter energia em radiação eletromagnética e, normalmente, são formados por uma rede cristalina inerte e um centro emissor, que pode ser gerado por um íon terra rara. Eles atuam absorvendo a energia incidente e transferindo-a ao centro ativador, que emitirá luz [3].

O Cério é um íon muito sensível ao meio químico, tendo como valências estáveis o Ce^{3+} e o Ce^{4+} , em que o Ce^{4+} não apresenta emissão relevante devido à sua estrutura eletrônica de esfera isolada e, além disso, absorve parte da emissão do íon Ce^{3+} e libera através de processos não radiativos reduzindo, assim, a emissão total do material [11, 12]. Por causa dessa sensibilidade, o íon Ce^{3+} pode apresentar emissões em variadas regiões do espectro, de acordo com a matriz hospedeira, e ser usado para a produção de LEDs e W-LEDs [5, 13, 14] ou em dosimetria [15, 16].

O método mais comum para a síntese do $YVO_4:Ce$ é o processo de Czochralski [5, 17], porém foi escolhido para o presente trabalho o método sol-gel modificado, entre outros motivos, por sua simplicidade de síntese, curto tempo de síntese e síntese em temperatura não muito alta [18]. Nesse método de síntese, também é comum o uso de um agente polimerizante, que é uma substância usada para facilitar as reações químicas e a melhor síntese do material desejado. Ele pode reduzir condições de síntese como tempo e temperatura e possibilita maior homogeneização da solução e redução no tamanho médio das partículas, o que influencia nas propriedades luminescentes dos materiais [13, 14]. No presente trabalho, a glicose ($C_6H_{12}O_6$) foi utilizada como agente polimerizante.

O presente trabalho tem, então, o objetivo de estudar a influência da concentração do dopante nas propriedades estruturais e ópticas do YVO_4 dopado com Cério quando sintetizado pelo método sol-gel modificado usando glicose como agente polimerizante.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Método de síntese sol-gel

O método de síntese sol-gel tem por objetivo transformar um sol – suspensão coloidal de partículas sólidas no líquido que tenham tamanho entre 1 nm e 1 μm – em um gel (fase em que há aglomeração das partículas formando um processo de gelatinização) e é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos. A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até se estender por todo o sol, como apresentado progressivamente na Figura 2. A secagem pode acontecer por evaporação da água acima de uma pressão e temperatura críticas, que forma o aerogel, ou por evaporação à pressão ambiente, que forma o xerogel – obtido nesse trabalho – e isso provoca um encolhimento da rede do gel apresentando, no caso do xerogel, uma redução no volume de 5 a 10 vezes comparado ao gel original, como mostrado na Figura 3 [18, 19].

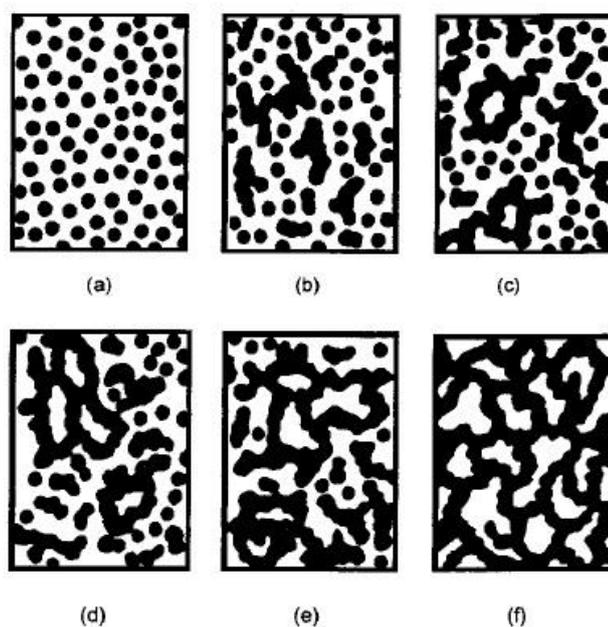


Figura 2: Agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel, com a transição do sistema em sol (em a) para o sistema em gel (em f). Retirada da Ref.[19].

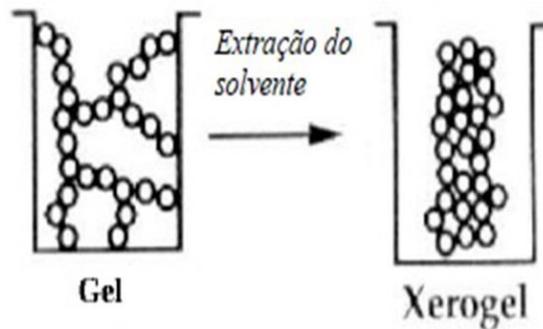


Figura 3: Redução do volume do gel após secagem à pressão ambiente. Adaptada da Ref.[19].

2.2. Difração de Raios X

A difração de raios X foi proposta por Max von Laue, em 1912, e consiste na ideia de sólidos cristalinos atuarem como uma rede de difração para os raios X, já que nesses sólidos os átomos ficam agrupados com um espaçamento da mesma ordem dos raios X (1 Å) e têm um arranjo cuja estrutura se repete por todo o sólido, chamada de célula unitária, mostrada na Figura 1 para o YVO_4 . Assim, cada plano cristalográfico se comporta como um espelho refletindo parcialmente os raios vindos da fonte (monocromática), que já podem ter sido refratados pela rede, e seguem em direção a um detector [20].

A relação que envolve os planos cristalográficos com a distância interplanar e os ângulos de difração é a lei de Bragg, denominada assim em homenagem ao físico William L. Bragg. Ele e seu filho Lawrence Bragg, foram os pioneiros no uso dos raios X para estudar a estrutura dos cristais. A lei de Bragg consiste na ideia de que os planos cristalográficos separam em $2*d*sen(\theta)$ os percursos de raios incidentes consecutivos, como mostrado na Figura 4. Esses raios foram refletidos em planos definidos para explicar os máximos de intensidade da imagem de difração e eles devem continuar em fase mesmo não sendo refratados em nenhum ponto. Dessa forma, tem-se que a diferença entre eles deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ dos raios X [20], o que é sintetizado na lei de Bragg apresentada na Equação (1):

$$2 * d * sen(\theta) = m * \lambda \quad , m = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

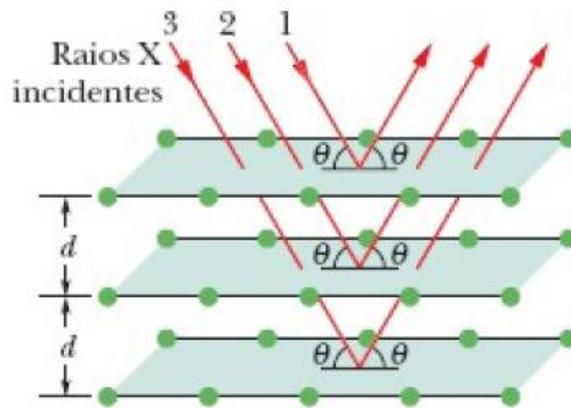


Figura 4: Raios incidentes sucessivos refletidos nos planos cristalográficos de um sólido cristalino. Retirada da Ref.[20].

2.3. Luminescência

A luminescência é uma propriedade de emissão de radiação eletromagnética por certos materiais quando excitados por alguma fonte. Ela ocorre através da volta dos elétrons de um nível de energia mais elevado a um nível de energia menos elevado liberando essa diferença de energia em forma de fótons [18]. Dessa forma, os comprimentos de onda de emissão são característicos dos materiais luminescentes e dependem apenas da excitação, independentemente do tipo da fonte de excitação [21]. Alguns materiais que têm essa propriedade são os dopados com íons TR ou metais de transição como Cério, Európio, Cromo, e Manganês – elementos com a camada f ou a d semipreenchidas [18, 22, 23]. Eles podem absorver fótons que têm certa frequência e liberar essa energia como outros fótons com frequência diferente, menor ou maior – obedecendo à relação $v = \lambda f$ – o que os caracterizam como ótimos materiais para processos upconversion ou downconversion, como em placas de painéis solares [6, 24]. De acordo com a origem e tempo das transições, a luminescência pode ser classificada em fluorescência e fosforescência [7, 18]. Já de acordo com a fonte de estímulo, a luminescência pode ser classificada em diversas categorias como a bioluminescência (fonte bioquímica), a eletroluminescência (fonte elétrica), a radioluminescência (fonte radiativa) e a fotoluminescência (fonte luminosa) [21].

2.3.1. Fotoluminescência

Fotoluminescência é um tipo de luminescência em que a luz é a fonte de energia, consistindo na capacidade de certos elementos de emitir radiação luminosa quando são submetidos a uma fonte de excitação externa cuja frequência está entre o infravermelho e o ultravioleta [18]. Ela pode ser dividida em 2 grupos com relação à origem da propriedade luminescente: luminescência intrínseca e extrínseca. A intrínseca se refere à propriedade do próprio material enquanto a extrínseca é causada por incorporação intencional de impurezas ou defeitos, em que as impurezas são chamadas de ativadores e os materiais tornados fotoluminescentes dessa forma são chamados de fósforos [7]. Assim, tem-se nesse trabalho o fósforo $\text{YVO}_4:\text{Ce}$, em que o Cério é o ativador. A luminescência extrínseca também pode ser subdividida em tipos localizados e não localizados em que os tipos localizados seguem a regra de seleção $\Delta l = \pm 1$, com relação às transições de dipolo elétrico, tendo 2 subclassificações: as transições permitidas, que obedecem essa regra e é o caso de matrizes dopadas com o íon Ce^{3+} , que apresentam transições do tipo f-d; e as transições proibidas, que não seguem essa regra [7].

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Vanadato de Ítrio

O YVO_4 é um material birrefringente, ou seja, seu índice de refração é dependente da polarização e direção de propagação da luz [25], que tem alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica. O YVO_4 pode ser usado como matriz hospedeira para lantanídeos e servir como centro ativador do seu dopante passando, quando dopado, a ser um fósforo tendo propriedades luminescentes [3]. Quando puro ou dopado, o YVO_4 já teve suas propriedades estruturais estudadas por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier [26, 27, 28] e suas propriedades ópticas estudadas principalmente por espectros de absorção, excitação e emissão fotoluminescente, além de curvas de decaimento e diagramas de cromaticidade [5, 17, 26, 27]. O Vanadato de Ítrio também já teve outras propriedades estudadas, como sua condutividade térmica quando dopado com diferentes concentrações de Neodímio, por Morikawa et. al. [29], sua adsorção à água, quando puro, para aplicação na produção de H_2 por Oshikiri et. al. [30] e suas constantes elásticas tanto para a estrutura zirconita quanto para estrutura scheelita por Huang et. al. [31].

Podendo cristalizar em estrutura de zirconita ou de scheelita e podendo, ainda, transitar de zirconita para scheelita irreversivelmente quando submetido a altas pressões [31], podem ser encontrados na literatura, trabalhos estudando a estrutura do YVO_4 puro ou dopado com lantanídeos, como exemplificado pelo trabalho de Oshikiri et. al. [30], que apresentou os parâmetros estruturais do YVO_4 com a estrutura cristalina do tipo zirconita, pertencente ao grupo espacial $I41/amd$. Exibindo os valores dos parâmetros: $a = b = 7.12 \text{ \AA}$ e $c = 6.29 \text{ \AA}$, Oshikiri et. al. [30] corroboraram com o trabalho anterior de Wang et. al. [25], que foi usado como referência para o presente trabalho. A estrutura cristalina do YVO_4 do tipo zirconita, mostrada na Figura 5, é formada por 2 poliedros: um tetraedro, referente ao VO_4 , e um dodecaedro triangular, referente ao YO_8 , apresentados na Figura 6, e também foi exibida por Oshikiri et. al. [30] e adaptada para o presente trabalho. Na estrutura zirconita do YVO_4 , os dodecaedros de YO_8 são conectados entre si e cercam cada tetraedro de VO_4 de modo que esses tetraedros não se conectam entre si, sendo considerados, assim, isolados [30].

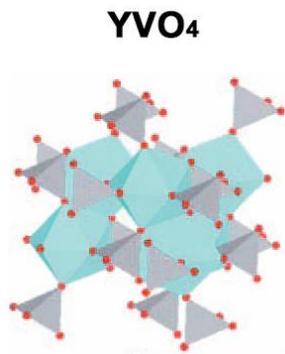


Figura 5: Estrutura cristalina do YVO₄ do tipo zirconita. Adaptada da Ref. [30].

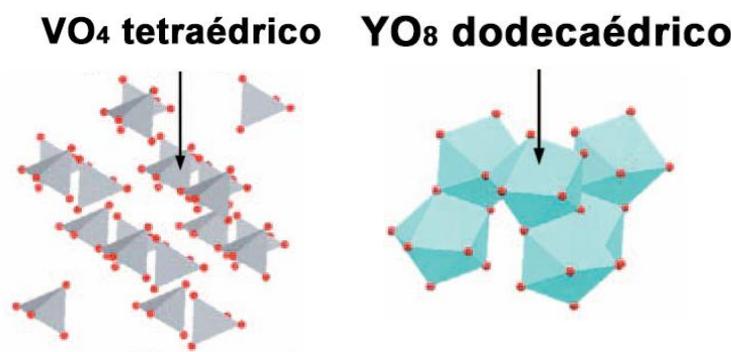


Figura 6: A configuração tetraédrica do VO₄ (à esquerda) e a configuração dodecaédrica do YO₈ (à direita). Adaptada da Ref. [30].

Por ter um íon TR em sua estrutura pura, o YVO₄ é uma matriz hospedeira muito eficiente para outros íons TR, sendo comum dopá-lo com lantanídeos em suas formas trivalentes substituindo parcialmente os íons de Ítrio e diferentes métodos são aplicados para sua síntese. Cada método de síntese tem suas vantagens e se adapta melhor a cada dopante, dessa forma, são encontrados na literatura diversos trabalhos aplicando diferentes rotas para a síntese do YVO₄:TR e estudo das suas propriedades estruturais e ópticas para analisar a influência das diferentes rotas de síntese e suas eficiências na formação do material desejado [32-36]. O método de Czochralski é uma rota conhecida para síntese do YVO₄:Ce [5, 17, 37] e também já foi usado com êxito para síntese do YVO₄:Nd [25].

3.2. Íons terras raras

Os elementos da tabela periódica que vão do Lantânio (número atômico $Z=57$) ao Lutécio (número atômico $Z=71$) mais o Escândio e o Ítrio são chamados de metais terras raras,

o que é um nome incompatível, pois alguns desses metais são relativamente abundantes na natureza. Eles têm a configuração eletrônica base do Xenônio ($[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$) e aqueles que têm a camada 4f semipreenchida são opticamente ativos pois os elétrons transitam entre orbitais vazios exibindo propriedades luminescentes [18]. Os íons TR que têm a camada 4f semipreenchida, como o Térbio, o Cério e o Európio, são opticamente ativos, [18, 38], por isso são muito usados para dopagem de diversos materiais com estudos de suas propriedades fotoluminescentes, tendo a matriz hospedeira propriedades fotoluminescentes próprias [13] ou não [14]. Dessa forma, é possível encontrar trabalhos estudando materiais dopados com os lantanídeos, desde o Cério até o Itérbio [3, 18, 35, 36, 39, 40], com exceção do Promécio.

3.2.1. Cério

O Cério é o átomo de número atômico 58, com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ [41] e tem como valências estáveis os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} , sendo que o Ce^{4+} não apresenta emissão devido à sua estrutura eletrônica de esfera isolada [12]. O Cério é o metal terra rara mais abundante na crosta terrestre e foi um dos primeiros lantanídeos identificados, por Carl Gustav Mosander entre 1839 e 1841, sendo nomeado em homenagem ao planeta anão Ceres [41].

O íon trivalente do Cério (Ce^{3+}) é muito sensível ao meio químico e à matriz hospedeira, tendo emissão ao longo do espectro visível [17, 42]. Por isso encontram-se na literatura trabalhos com diversas matrizes hospedeiras dopadas com Cério estudando diferentes aspectos dos materiais formados. Silva [13] usou o LiAl_5O_8 como matriz hospedeira para o Cério e estudou a influência da concentração de Lítio nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Ce}$. Já Kahouadji et. al. [43] analisaram a influência da técnica de recozimento nas propriedades ópticas do $\text{YPO}_4:\text{Ce}$ dopado a 1 mol%. Enquanto no trabalho de Teixeira [8], o Cério foi usado como dopante e co-dopante no $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (CAS) sintetizando os materiais através de diferentes técnicas.

Yongfeng et. al. [5] sintetizaram o $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ com 1 mol% de concentração do dopante em atmosfera protetora usando o método de Czochralski e analisaram suas propriedades luminescentes por meio de espectros de absorção, excitação e emissão. Com as análises, Yongfeng et. al. [5] concluíram que o cristal de $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ tem potencial para uso em dispositivos ópticos e para emitir luz branca. Wang et. al. [17] sintetizaram cristais de $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ pelo método de Czochralski em um forno de indução de frequência média, com concentração

fixa do dopante, estudando suas características estruturais e ópticas por meio de DRX, espectro de absorção óptica, técnica de fotoluminescência (FL) e diagrama de cromaticidade. O trabalho mostrou excitação do $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ devido em parte à absorção do grupo VO_4^{3-} e em parte às transições permitidas do Cério e uma emissão de baixa intensidade na região do azul, característica do Cério [17]. Zhang et. al. [37] também sintetizaram cristais de $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ com 1 mol% de concentração do dopante em atmosfera protetora usando o método de Czochralski, mas calcinando as amostras a diferentes temperaturas. Os materiais produzidos foram analisados por DRX, espectros de absorção, de excitação e de emissão fotoluminescente, tendo os espectros de absorção e de emissão mostrado um aumento na intensidade com o aumento da temperatura de calcinação. Com as análises, Zhang et. al. [37] concluíram, então, que o $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ é um fósforo promissor para aplicação em W-LEDs, assim como no trabalho anterior de Yongfeng et. al [5].

3.3. Método de síntese sol-gel

O método de síntese sol-gel é um método bastante utilizado na síntese do YVO_4 dopado com diferentes metais TR [44, 45, 46, 47] pois apresenta vantagens como curto tempo de síntese, baixa temperatura, boa homogeneidade e pureza dos materiais e bom controle do tamanho das partículas [18, 48]. Aplicado originalmente com precursores alcóxidos objetivando a complexação dos íons metálicos, esse método já foi revisado aplicando outros materiais como agentes quelantes no lugar dos iniciais precursores alcóxidos. Wiglusz et. al. [49] usaram o ácido cítrico e PEG como agentes quelantes para a síntese e estudo do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ com diferentes concentrações de Európio e temperaturas de calcinação, obtendo com sucesso estrutura pura de ortovanadato desejada para todas as amostras. Assim, mostrando a flexibilidade da rota de síntese e sua eficiência mesmo variando o agente polimerizante, a temperatura de calcinação e a concentração do dopante. Outro material aplicado com sucesso como agente polimerizante para a síntese do YVO_4 dopados com íons TR é a glicose, um monossacarídeo abundante na natureza sendo um dos principais produtos da fotossíntese, e que serve de base para a formação de outros açúcares mais complexos, como a lactose e o amido [48]. Usada por Zhang et. al. [50] para preparar com sucesso nanocristais de $\text{YVO}_4:\text{Tm}$, a glicose se mostrou eficiente para a síntese do material com formação de fase única para as amostras calcinadas com uma temperatura a partir de 700°C .

3.4. Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência é uma técnica não destrutiva que faz uso de pouca quantidade da substância sintetizada e permite obter informações estruturais, sobre concentração de impureza e sobre as transições devido aos íons fotoluminescentes, sendo assim muito útil para estudo das propriedades ópticas dos materiais [14]. Por isso diversos trabalhos usam espectros de excitação e emissão fotoluminescente para estudar a fotoluminescência do material sintetizado, como Teixeira [8] e Rafiaei e Shokouhimehr [51] que fizeram uso dessa técnica analisando, respectivamente, a emissão do CAS:Ce e do YVO₄:Eu e identificando as emissões referentes às transições típicas dos íons dopantes.

Além desses espectros, também é comum o uso de espectros de absorção, que estudam a absorção de energia do material, como no trabalho de Zhang et. al. [37], ao mostrar um aumento significativo de absorção do YVO₄:Ce após a calcinação em atmosfera de H₂ a 1200°C quando comparando com a calcinação em atmosfera de Argônio. Já Wang et. al. [17] expõe um estudo das propriedades fotoluminescentes do YVO₄:Ce e faz uso do diagrama de cromaticidade para identificar a emissão do material na cor azul típica do íon Ce³⁺, apresentando um estudo muito comum da coloração e tonalidade da emissão dos materiais.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das amostras

O método sol-gel foi escolhido para a obtenção de amostra pura e dopada de $YVO_4:Ce$ usando como agente polimerizante a glicose, $C_6H_{12}O_6$ (99,50%, NEON). Para a síntese das amostras, utilizou-se como precursores o metavanadato de Amônio, NH_4VO_3 (99%, G-CEC Grupo de Criação em Experimentos de Ciências), o nitrato de Ítrio hexahidratado, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,8%, Sigma-Aldrich) e o nitrato de Cério hexahidratado $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,99%, IQ-USP Instituto de Química da USP), além de 30 ml de água destilada.

Para os cálculos estequiométricos, foi usada a regra exposta na Equação (2):

$$Y_{1-X}VO_4:Ce_X, \quad X = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 \quad (2)$$

Em que X representa a porcentagem, em decimal, do Cério.

Foi utilizada a fórmula exposta na Equação (3) para calcular as massas de cada elemento das amostras retirado de suas respectivas substâncias (precursores e agente polimerizante):

$$m_{elemento} = N_{mols} * m_{substância} * P \quad (3)$$

Em que $m_{elemento}$ é a massa do elemento, em gramas; N é o número de mols; $m_{substância}$ é a massa do precursor referente ao elemento desejado, em gramas/mol; P é porcentagem do elemento usado na Equação (2), em decimal, ou seja, o valor de X.

Foi usado $N=0,005$ mol para todos os elementos. Para a glicose, $m_{substância}$ é a massa molar da própria glicose e $m_{elemento}$ é a massa usada para a síntese dos xerogéis. Além disso, foi usado $P=1$ e multiplicou-se um fator de proporção molar $F=2$ na Equação (3) ($2 * N_{mols}$) baseado em estudos de maior eficiência [18].

Foram produzidos xerogéis de YVO_4 e $YVO_4:Ce$ dopados com 1, 2, 3 e 4 mol%. As massas dos precursores usados e da glicose, calculadas através da Equação (3), foram pesadas em uma balança de precisão com 4 casas decimais, mostrada na Figura 7. Para a síntese de cada xerogel, as substâncias foram misturadas em 30 ml de água destilada e levadas para aquecer a $120^\circ C$ por 2 horas no agitador magnético com aquecimento, dentro da capela. Após a síntese dos xerogéis, as amostras foram calcinadas a $900^\circ C$ por 2 horas no forno e, por fim, maceradas até resultarem nos pós, como sequenciado na Figura 8.



Figura 7: Balança de precisão utilizada para medição das massas das substâncias usadas. Retirada da Ref. [18].



Figura 8: Caminho percorrido por cada amostra, da esquerda para a direita: O sol aquecido no agitador magnético a 120°C por 2 horas na capela. Depois, o xerogel calcinado a 900°C por 2 horas no forno. Por fim, o equipamento usado para macerar a amostra.

4.2. Medidas de difratometria de raios X

Após obtenção dos pós, foram feitas medidas de DRX usando o difratômetro EMPYREAN SERIES 2 da Panalytical, apresentado na Figura 9, configurado com geometria Bragg-Brentano, localizado no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, no campus Prof. Alberto Carvalho. O difratômetro possui um tubo de cobre com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,5419 \text{ \AA}$ e foi utilizado com uma corrente de 40 mA e uma tensão de 40 kV. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e o difratômetro operou num intervalo 2θ de 15° a 90°, com um passo angular 2θ de 0,013°.



Figura 9: Difratorômetro EMPYREAN SERIES 2 usado para produzir todas as medidas de DRX.

Retirada da Ref. [18].

Após a realização das medidas, foram obtidos os gráficos da intensidade em função da posição angular 2θ e com esses padrões foram feitas análises qualitativas, ou seja, comparou-se a intensidade e a posição dos picos entre os padrões experimental e teórico usando, como referência, o padrão ICSD 246708 fornecido por Wang et. al. [25] e encontrado no banco de dados cristalográficos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Essa análise serve para identificar a formação da fase desejada e de possíveis fases espúrias que poderiam estar presentes nos materiais e foi feita utilizando o programa OriginPro 2018 – Graphing & Analysis.

4.3. Medidas de fotoluminescência

Foram realizadas medidas de fotoluminescência, à temperatura e pressão ambientes, no Laboratório de Química Multiusuário II (CLQM - II), localizado no departamento de química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), no campus Prof. José Aloísio de Campos. Para isso foi utilizado um espectrofluorímetro de modelo FP-8600, apresentado na Figura 10, distribuído pelo fabricante Jasco Parts Center. O espectrofluorímetro é equipado com lâmpada de Xenônio de 150 W padrão de Rhodamine B e com sistema fotométrico, que usa luz monocromática para monitorar a saída da intensidade da lâmpada. Para realizar as medidas, foi utilizado um suporte

de modelo FPA – 810 com modelo de cela para amostra em pó PSH – 002, apresentados na Figura 11, que é próprio para analisar compostos em forma de pó.



Figura 10: Espectrofluorímetro modelo FP-8600 usado para realização das medidas de fotoluminescência. Retirada da Ref. [18].



Figura 11: Suporte de modelo FPA – 810, à esquerda, e modelo de cela para amostra em pó PSH – 002, à direita. Adaptada da Ref. [52].

O software empregado para a interpretação dos dados enviados do espectrofluorímetro para o computador acoplado foi o user-friendly Spectra Manager™ II, que forneceu diretamente o diagrama de cromaticidade e os dados dos espectros de excitação e emissão fotoluminescente que foram, então, analisados e plotados em forma de gráficos através do programa OriginPro 2018 – Graphing & Analysis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 12 tem-se o padrão de DRX das amostras de YVO_4 e $YVO_4:Ce$, sintetizadas usando glicose como agente polimerizante, calcinadas a uma temperatura de $900^\circ C$ por 2 horas. Nela se vê que todas as amostras apresentaram formação predominante de fase única, comparando as posições e intensidades relativas dos picos de cada amostra com o padrão de referência ICSD 246708 [25] e estando de acordo com ele, apontando que a presença do Cério não modifica a estrutura cristalina do YVO_4 , como já indicado por Wang et. al. [17] e por Zang et. al. [37]. O uso da glicose como agente polimerizante possibilita maior homogeneidade da solução, levando à obtenção da forma gel desejada podendo, ainda, aumentar a intensidade de emissão das amostras, já que sua utilização reduz o tamanho das partículas e a intensidade fotoluminescente está ligada diretamente ao tamanho médio das partículas [14, 18].

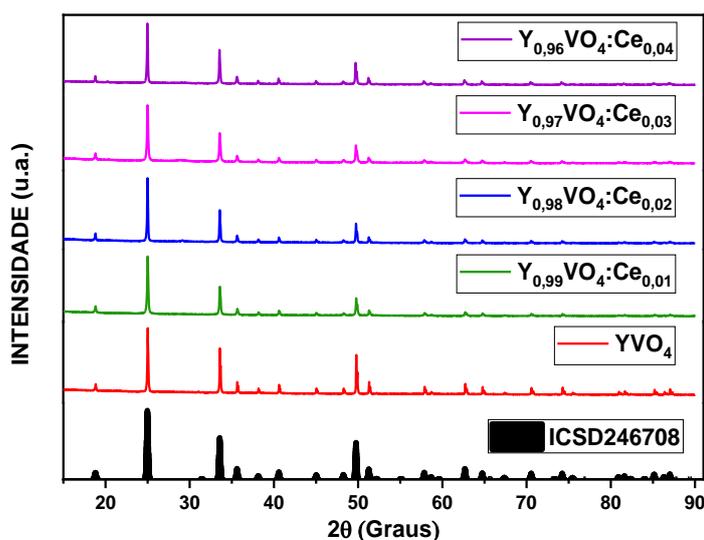


Figura 12: Padrões de DRX das amostras de $YVO_4:Ce$ sintetizadas com glicose, calcinadas a $900^\circ C/2h$.

Na Figura 13 é mostrado o espectro de excitação das amostras de YVO_4 pura e dopadas com Cério, monitorado para um comprimento de onda de emissão fixo em 390 nm, referente ao pico de emissão de maior intensidade mostrado na Figura 14. Ele apresenta uma única banda, com pico em 245 nm (na região do ultravioleta) que pode ser atribuído à excitação do estado fundamental do Cério ($^2F_{5/2}$) para o estado excitado $^2D_{5/2}$ [5] e ter influência do íon VO_4^{3-} [37]. O espectro mostrou que a intensidade de excitação das amostras foi reduzida à medida que a

concentração de Cério aumentou, sem que a amostra de YVO_4 apresentasse excitação relevante, tendo a amostra dopada com 1 mol% exibindo maior intensidade e a com 4 mol% apresentando a menor, com um comportamento semelhante ao exibido pelas amostras de $Y_4Si_2O_7N_2:Ce$, no trabalho de Wu et. al. [53], que apresentaram uma redução da emissão a partir de 2 mol% de dopagem do Cério, devido ao efeito quenching pela proximidade dos íons de Cério nessa matriz. Assim, por ser uma matriz com menor estrutura, o YVO_4 proporciona, então, uma maior proximidade para os íons de Cério permitindo um efeito quenching relevante já a partir de 1 mol% de concentração do dopante e possivelmente um efeito um pouco mais forte para a amostra com 2 mol%, o que explicaria sua proximidade com a amostra com 3 mol% e tendo ainda uma menor intensidade de excitação. Porém, esse aumento ainda maior do efeito quenching para a amostra com 2 mol% exige uma análise mais profunda dos mecanismos de transição e da estrutura para essa amostra num futuro trabalho para ser melhor explicado, em que poderia ser investigada alguma leve mudança na estrutura cristalina indiciada pelo minúsculo e quase imperceptível pico por volta de 29° no padrão de DRX dessa amostra.

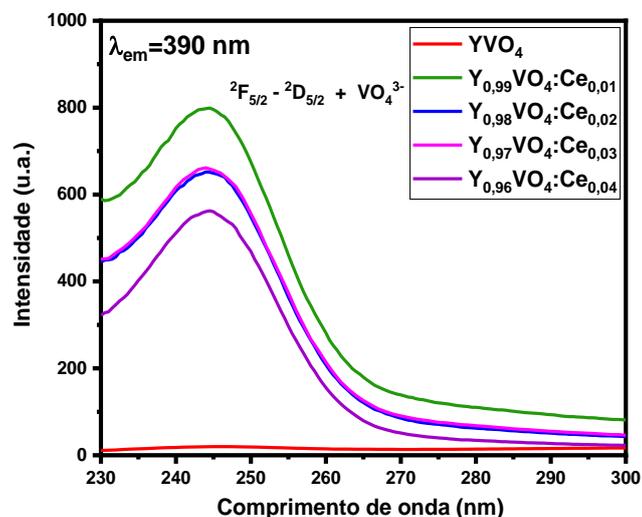


Figura 13: Espectro de excitação fotoluminescente do $YVO_4:Ce$ com emissão fixa em 390 nm.

A Figura 14 apresenta o espectro de emissão das amostras de YVO_4 pura e dopadas com Cério. Ele foi monitorado para um comprimento de onda de excitação fixo em 245 nm. A amostra pura não apresentou emissão relevante na região escolhida. Para as amostras dopadas, vê-se uma banda larga com alta intensidade centrada em 390 nm, atribuída à transição permitida de dipolo elétrico $5d - 4f$ dos íons de Ce^{3+} [12, 54]. Também é mostrada uma região larga formada por diversos picos de baixa intensidade entre 450 nm e 500 nm, na região espectral do

azul e do ciano, sendo mais intensos na primeira metade, correspondente à região do azul [55] e são possivelmente referentes à uma mistura das transições ${}^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2}$ e ${}^2D_{3/2} - {}^2F_{7/2}$ [5, 17]. A intensidade de emissão do $YVO_4:Ce$ foi reduzida à medida que a concentração de Cério aumentou, apresentando o mesmo comportamento que o expressado no espectro de excitação tendo a amostra dopada com 1 mol% exibindo maior intensidade e a dopada com 3 mol% com intensidade muito próxima e levemente superior à da dopada com 2 mol%, enquanto a amostra com 4 mol% apresentou a menor emissão, seguindo, assim, o comportamento de maior efeito quenching proporcionado pelo YVO_4 quando comparado com a matriz $Y_4Si_2O_7N_2$ [53], como já discutido para o espectro de excitação.

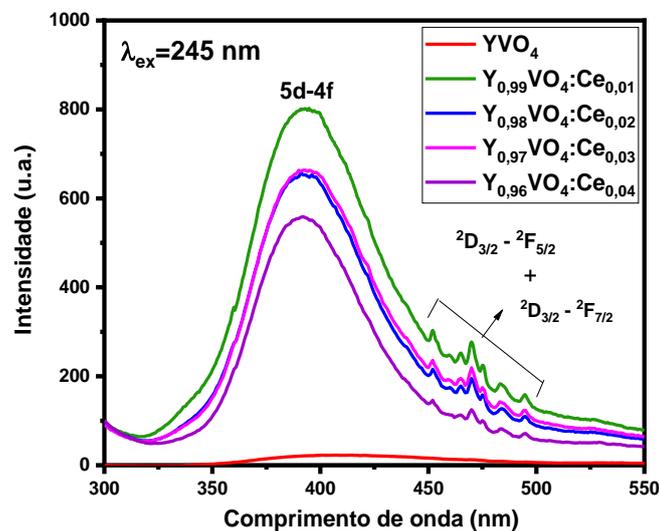


Figura 14: Espectro de emissão fotoluminescente do $YVO_4:Ce$ com excitação fixa em 245 nm.

A Figura 15 mostra o diagrama de cromaticidade (à esquerda) do $YVO_4:Ce$ à excitação de 245 nm e sua ampliação (à direita). Nela se vê que todas as amostras emitiram na região do azul, devido à presença do Cério [17], referente à banda de emissão entre 450 nm e 500 nm e com tonalidade muito próxima, indicando baixa relevância da concentração do Cério na mudança da tonalidade da cor emitida. Dessa forma, a presença do Cério gera a emissão do fósforo $YVO_4:Ce$ na região do azul com aproximadamente a mesma tonalidade, independente da sua concentração.

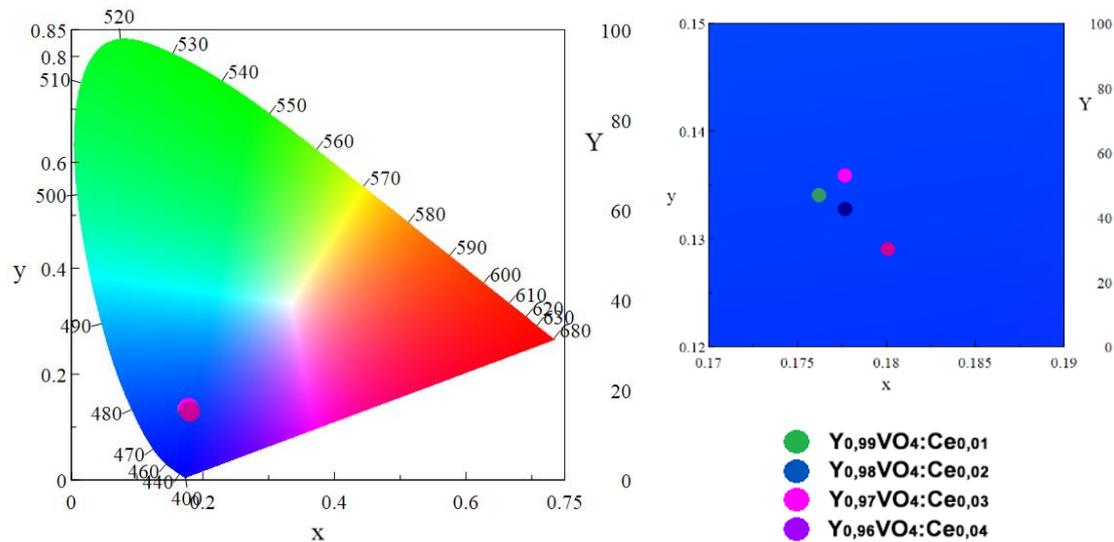


Figura 15: Diagrama de cromaticidade do $YVO_4:Ce$ à excitação de 245 nm (à esquerda) e sua ampliação com legenda embaixo (à direita).

A Tabela 1 apresenta os dados retirados do diagrama de cromaticidade do $YVO_4:Ce$ com excitação em 245 nm, mostrando os valores das coordenadas x , y do sistema CIE (Commission Internationale de L'Eclairage – Comissão Internacional de Iluminação), o comprimento de onda (λ), em nanômetros, dos fótons emitidos e a pureza de excitação (pe) em porcentagem. Os valores numéricos das coordenadas x , y mostraram numericamente a proximidade entre as emissões das amostras com relação ao diagrama tendo variação máxima dos valores de 0,0039 em x e de 0,0068 em y , enquanto os comprimentos de onda mostraram essa proximidade em nanômetros, com variação de 1,66 nm entre as emissões. Os dados dos comprimentos de onda também confirmaram a coloração mostrada, com valores por volta de 470 nm, referente à região da cor azul [55].

Pureza de excitação (pe) é a razão entre as distâncias de 2 pontos para o ponto central numa reta que abrange os 3 pontos. Resumida na Equação (4), essa medida relaciona o ponto central (C), o ponto estudado (E) e o ponto monocromático (M) (na borda do diagrama) no mesmo sentido, mas é analisada suficientemente usando apenas uma das coordenadas CIE (x ou y) e, por fim, multiplicada por 100% para obter-se um resultado em porcentagem [56]. Assim, a pe indica a proximidade ou distância entre a cor emitida pelo material e a cor monocromática referente. Para o $YVO_4:Ce$, a pe esteve por volta de 73%, indicando uma coloração com aproximadamente $\frac{3}{4}$ da tonalidade de uma emissão monocromática na cor azul, o que pode ser causado devido à influência da emissão na região do Ciano referente à banda de emissão entre 485 nm e 500 nm [55].

$$Pe = \frac{x_e - x_c}{x_m - x_c} * 100\% \quad \text{ou} \quad Pe = \frac{y_e - y_c}{y_m - y_c} * 100\% \quad (4)$$

Tabela 1 – Informações do diagrama de cromaticidade do YVO₄:Ce à excitação de 245 nm.

Amostras de YVO₄:Ce	x	y	λ (nm)	pe (%)
Y_{0,99}VO₄:Ce_{0,01}	0,1762	0,1341	471,23	73,93
Y_{0,98}VO₄:Ce_{0,02}	0,1777	0,1328	470,73	73,72
Y_{0,97}VO₄:Ce_{0,03}	0,1777	0,1359	471,23	73,25
Y_{0,96}VO₄:Ce_{0,04}	0,1801	0,1291	469,57	73,63

Dessa forma, o YVO₄:Ce sintetizado pelo método sol-gel modificado se mostrou com potencial para aplicação em LEDs concordando com as conclusões de Yongfeng et. al [5] e de Zhang et. al. [37].

6. CONCLUSÕES

Esse trabalho apresentou um estudo da influência da concentração do dopante nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ quando produzido pelo método de síntese sol-gel modificado. Para esse estudo, foram sintetizadas e analisadas amostras de YVO_4 e de $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ com 1 mol%, 2 mol%, 3 mol% e 4 mol% de Cério todas produzidas usando glicose como agente polimerizante.

Os padrões de DRX de todas as amostras, quando comparados com o padrão ICSD 246708, fornecido por Wang et. al. [34], mostraram formação da fase desejada de forma satisfatória, indicando que a presença do Cério não altera a estrutura de forma significativa e que a presença da glicose pode auxiliar na melhor formação do material. O espectro de excitação apresentou uma única banda, larga, com pico centrado em 245 nm, referente à uma sobreposição entre a excitação 4f-5d do Cério e a absorção do íon VO_4^{3-} para todas as amostras dopadas, enquanto a amostra pura não apresentou excitação relevante. Com relação à influência da concentração do Cério, o espectro apresentou uma redução da intensidade com o aumento da concentração do dopante, indicando um efeito quenching forte que já se mostra relevante a partir de 1 mol% de Cério. A amostra com 2 mol% pode ser melhor estudada em um trabalho futuro que busque explicar o motivo dela apresentar um efeito quenching aparentemente maior que o esperado, tendo excitação muito próxima, porém menor que a amostra com 3 mol% de Cério. Já o espectro de emissão apresentou 2 bandas, uma de maior intensidade, com um único pico em torno de 390 nm, atribuída à transição 5d – 4f característica dos íons de Ce^{3+} , e a outra com uma sequência de picos de menor intensidade, entre 450 nm e 500 nm, referente às transições ${}^2\text{D}_{3/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$ e ${}^2\text{D}_{3/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$. Comparando as diferentes concentrações de Cério, o espectro de emissão apresentou exatamente o mesmo comportamento que o espectro de excitação, com uma redução da intensidade com o aumento da dopagem do Cério e uma emissão muito próxima, mas levemente superior para a amostra com 3 mol% em comparação com a amostra com 2 mol%. Por sua vez, o diagrama de cromaticidade e a tabela associada aos dados retirados dele, mostrou que todas as amostras emitiram na região do azul devido à presença do Cério nas amostras, tendo tonalidades muito próximas. O comprimento de onda correspondente, por volta de 470 nm, corroborou a emissão no azul e a pureza de excitação na casa de 73% mostrou uma emissão com cerca de $\frac{3}{4}$ da tonalidade de um azul monocromático. A proximidade dos valores entre todos os parâmetros mostrados na Tabela 1, sem uma ordem

específica, assim como a ampliação do diagrama, mostraram baixa relevância da concentração de Cério na tonalidade azul da emissão desse material.

Então, conclui-se que, para a síntese do $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ através do método sol-gel modificado, calcinando a 900°C por 2 horas, a glicose como agente polimerizante propicia boa pureza das amostras com um quenching relevante a partir de 2 mol%, tendo a amostra dopada com 1 mol% apresentando maior intensidade fotoluminescente.

7. FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos, é interessante e importante uma análise estrutural mais profunda das amostras apresentadas no atual trabalho por meio das técnicas de MEV e MET, além do refinamento Rietveld, para uma melhor compreensão das propriedades estruturais do $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ sintetizado pelo método sol-gel modificado. Também é de interesse o estudo das propriedades estruturais e ópticas de amostras de $\text{YVO}_4:\text{Ce}$ sintetizadas através do método sol-gel modificado usando outros açúcares como agentes polimerizantes, como a sacarose, a maltodextrina ou a goma arábica, para a análise da influência de cada açúcar como agente polimerizante nas propriedades dos materiais sintetizados. Outro tópico de interesse é a síntese e o estudo das propriedades estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Tb}$ e do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ através de todas as técnicas já usadas no presente trabalho e das citadas para futuros estudos, havendo também um interesse em complementar o estudo com a análise fotoluminescente de amostras de YVO_4 co-dopadas com diferentes concentrações de Európio, Cério e Térbio para aplicação na produção de W-LEDs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KOLESNIKOV, I. E. et al. Concentration effect on photoluminescence of Eu^{3+} -doped nanocrystalline YVO_4 . **Journal of Luminescence**, v.158, p. 469–474, 2015.
- [2] LEVINE, A. K.; PALILLA, F. C. A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor ($\text{YVO}_4:\text{Eu}$) for color television. **Applied Physics Letters**, v.5, n.6, p. 118–120, 1964.
- [3] CÂMARA, S.S. **Propriedades luminescentes upconversion do $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}$ aplicadas ao estudo forense de resíduo de tiro**. Orientadora: Dra. Ingrid Távora Weber. 2014. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.
- [4] Sheoran, S., Singh, K., Tanwar, V., Singh, S., Samantilleke, A., & Singh, D. (2021). Synthesis and spectroscopic investigations of trivalent europium-doped $\text{Z}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (Z = Mg, Ca and Sr) nanophosphors for display applications. **Rare Metals**, 40(9), 2610–2617. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01391-8>
- [5] Yongfeng, R., Shouchao, Z., Shuhua, L., Guanghui, L., Wenrun, L., & Jingwang, L. (2007). Growth and Spectrum Properties of $\text{Ce}:\text{YVO}_4$ Single Crystal. **Journal of Rare Earths**, 25(SUPPL. 1), 122–124. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60538-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60538-9)
- [6] LAI, H. et al. Dual functional $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}@\text{SiO}_2$ submicron-sized core-shell particles for dye-sensitized solar cells: Light scattering and downconversion. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 6103–6108, 2014.
- [7] Shionoya, S. (1998). Photoluminescence. In: Vij, D.R. (eds) *Luminescence of Solids*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5361-8_3
- [8] TEIXEIRA, V. de C. **Síntese e caracterização de cintiladores de aluminossilicatos nanestruturados, dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+}** . Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério. 2014. 188 p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
- [9] Li, X., Zhang, H., Zhang, C., Huang, C., & Wei, J. (2021). Time-dependent photoluminescence patterns based on Cr^{3+} -doped and co-doped $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 418 (May), 113403. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113403>

- [10] VIANA, C. C. B. **Fotoluminescência de filmes de alumina dopados com cério depositados por spray-pirólise**. Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr. 2005. 131p. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2005.
- [11] SANTOS, D.F.D.de. **Estudo óptico e estrutural de nanopós de $Y_3Al_5O_{12}$ dopados com Eu^{3+} e Ce^{3+} sintetizados via processo sol-gel proteico**. Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério. 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e engenharia de materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.
- [12] Lv, T. S., Xu, X. H., Yu, X., Yu, H. L., Wang, D. J., Zhou, D. C., & Qiu, J. B. (2014). Tunable full-color emitting borosilicate glasses via utilization of Ce^{3+} ions as multiple energy transfer contributors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 385, 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.025>
- [13] SILVA, Ariosvaldo Junior Sousa. **Efeitos ocasionados pela deficiência e excesso de Lítio nas propriedades estruturais e ópticas do composto $LiAl_5O_8$ dopado com Cério, Európio ou Térbio**. Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius Dos Santos Rezende. 2017. 133 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.
- [14] NASCIMENTO, P.A.M.do. **Influência das condições de síntese do $LiSrPO_4$ dopado com íons lantanídeos trivalentes nas propriedades ópticas**. Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende. 2017. 97 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.
- [15] Oliveira, L. S. S., Souza, L. F., Pereira, W. B. R., D’Emidio, M. F. S., Souza, D. N., & Nogueira, M. S. (2020). Cerium-doped lithium tetraborate for thermoluminescent dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, 177 (July), 109127. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109127>
- [16] Krishnakumar, D.N., Rajesh, N.P. Growth and Optical Characterization of Europium and Cerium Doped KCl Single Crystals by Czochralski Method for Dosimetric Applications. *J. Electron. Mater.* **48**, 1629–1633 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-06863-3>
- [17] Wang, Y., Wang, S., Wu, Z., Li, W., & Ruan, Y. (2013). Photoluminescence properties of Ce and Eu co-doped YVO_4 crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 262–266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.042>

- [18] SILVEIRA, W.S. **Efeito do co-dopante (Sr^{2+}) e da glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG dopado com íons terras raras (Eu^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+})**. Orientador: Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezande. 2018. 126 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.
- [19] MORAIS, Evandro Augusto de. **Incorporação de Er em SnO_2 obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Orientador: Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. doi:10.11606/D.88.2002.tde-25102005-103032. Acesso em: 2020-03-27.
- [20] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. Fundamentos de física: óptica e física moderna. 10. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [21] MCKEEVER, S.W.S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge, Cambridge University Press, 1983.
- [22] Sun, C., Gao, Z., Deng, Y., Liu, H., Wang, L., Su, S., Li, P., Li, H., Zhang, Z., & Bi, W. (2019). Orange to Red, Emission-Tunable Mn-Doped Two-Dimensional Perovskites with High Luminescence and Stability [Research-article]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(37), 34109–34116. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11665>
- [23] SANTANA, N.D.C **Fotoluminescência do cromo trivalente na rede cristalina da cerâmica avançada Mg_2SnO_4** . Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sandra da Silva Pedro, Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lilian Pantoja Sosman. 2019. 55 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2019.
- [24] LIMA, A. R. F. de. **PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS MULTIFUNCIONAIS DE POLIANILINA/ YVO_4 DOPADO COM TERRAS RARAS**. Orientador: Prof. Dr. Kléber Gonçalves Bezerra Alves. 2019. 110 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2019.
- [25] Wang, X., Loa, I., Syassen, K., Hanfland, M., & Ferrand, B. (2004). Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO_4 at high pressure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70 (6), 3–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064109>

- [26] Ren, Q. F., Zhang, B., Chen, S. H., Wang, S. L., Zheng, Q., Ding, Y., Qian, H. S., & Jin, Z. (2019). Amine salts assisted controllable synthesis of the $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystallines and their luminescence properties. *Physica B: Condensed Matter*, 557(December 2018), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.042>
- [27] Rajendra HJ, Pandurangappa C, DL M, Luminescence Properties of Dysprosium doped YVO_4 Phosphor, *Journal of Rare Earths* (2018). doi: 10.1016/j.jre.2018.07.001.
- [28] Pan, P., Zhang, T., Yu, B., Ma, R., Yue, Q., Alghamdi, A. A., & Deng, Y. (2022). A facile construction of bifunctional core-shell magnetic fluorescent $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres for latent fingerprint detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, 605 (July 2021), 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.074>
- [29] Morikawa, J., Leong, C., Hashimoto, T., Ogawa, T., Urata, Y., Wada, S., Higuchi, M., & Takahashi, J. I. (2008). Thermal conductivity/diffusivity of Nd^{3+} doped GdVO_4 , YVO_4 , LuVO_4 , and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ by temperature wave analysis. *Journal of Applied Physics*, 103(6). <https://doi.org/10.1063/1.2899181>
- [30] Oshikiri, M., Boero, M., Matsushita, A., & Ye, J. (2009). Water adsorption onto Y and V sites at the surface of the YVO_4 photocatalyst and related electronic properties. *Journal of Chemical Physics*, 131(3). <https://doi.org/10.1063/1.3170928>
- [31] Huang, Z., Zhang, L., & Pan, W. (2013). Synthesis, structure, elastic properties, lattice dynamics and thermodynamics of YVO_4 polymorphs from experiments and density functional theory calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, 580, 544–549. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.031>
- [32] Liu, R., Zhan, Y., Liu, L., Liu, Y., & Tu, D. (2020). Morphology analysis and luminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ prepared by molten salt synthesis. *Optical Materials*, 100(December 2019), 109633. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109633>
- [33] Sevic, D., Rabasovic, M. S., Krizan, J., Savic-Sevic, S., Mitric, M., Gilic, M., Hadzic, B., & Romcevic, N. (2017). Characterization and luminescence kinetics of Eu^{3+} doped YVO_4 nanopowders. *Materials Research Bulletin*, 88(3), 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.12.021>
- [34] Kumari, P., Baitha, P. K., & Manam, J. (2015). Structural and photoluminescence properties of red-light emitting $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor synthesized by combustion and solid-state

reaction techniques: a comparative study. *Indian Journal of Physics*, 89 (12), 1297–1306. <https://doi.org/10.1007/s12648-015-0712-x>

[35] Ranjoy Wangkhem, N. Shanta Singh, N. Premananda Singh, S. Dorendrajit Singh, L. Robindro Singh, Facile synthesis of re-dispersible $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) nanocrystals: Luminescence studies and sensing of Cu^{2+} ions, *Journal of Luminescence*, Volume 203, 2018, Pages 341-348, ISSN 0022-2313, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.064>.

[36] Medvedev, V. A., Mamonova, D. V., Kolesnikov, I. E., Khokhlova, A. R., Mikhailov, M. D., & Manshina, A. A. (2020). Synthesis and luminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and Tm^{3+} nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 118 (May), 107990. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107990>

[37] Zhang, S., Gu, J., Jia, G., & Liu, Z. (2015). Effect of annealing on the spectroscopy performance of $\text{YVO}_4:\text{Ce}^{3+}$ single crystals. *Optical Materials*, 39, 178–181. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.022>

[38] L. Yang, S. Peng, M. Zhao, L. Yu, A facile strategy to prepare $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ colloid with novel nanostructure for enhanced optical performance. *Applied Surface Science* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.235>

[39] Shao, L., Zhao, Y., Wang, X., & Li, Y. (2021). Up-conversion luminescence and temperature sensing properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ co-doped YbNbO_4 phosphors. *Materials Research Bulletin*, 144 (July), 111495. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111495>

[40] George, M. R., Critchley, P. E., Whitehead, G. F. S., Bailey, A. J., Cuda, F., Murdin, B. N., Grossel, M. C., & Curry, R. J. (2021). Modified pyridine-2,6-dicarboxylate acid ligands for sensitization of near-infrared luminescence from lanthanide ions ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$). *Journal of Luminescence*, 230 (August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117715>

[41] THERALD MOELLER, 44 - THE LANTHANIDES, Editor(s): Therald Moeller, In Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon, 1973, Pages 1-101, ISBN 9780080188782, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018878-2.50005-2>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080188782500052>)

- [42] Li, Y. Q., Hirosaki, N., Xie, R. J., Takeda, T., & Mitomo, M. (2008). Yellow-orange-emitting $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor: Structure, photoluminescence, and application in white LEDs. *Chemistry of Materials*, 20(21), 6704–6714. <https://doi.org/10.1021/cm801669x>
- [43] Kahouadji, B., Guerbous, L., Jovanović, D. J., Dramićanin, M. D., Samah, M., Lamiri, L., Benchallal, L., & Cincović, M. M. (2019). Annealing effect on the photoluminescence properties of Ce^{3+} doped YPO_4 nanophosphors. *Optical Materials*, 91(December 2018), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.052>
- [44] Luo, A., Du, G., Lai, H., & Shi, W. (2014). Photoluminescence of europium-doped and europium/strontium-codoped sol-gel-prepared yttrium vanadate nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 23(1), 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.016>
- [45] Tanaka, J.T., Moscardini, S.B., do Nascimento Melo, W.E. *et al.* NIR Luminescence Enhancement of $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ Phosphor for Biological Application. *J Fluoresc* 31, 209–217 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02649-1>
- [46] Zhang, H., Fu, X., Niu, S., & Xin, Q. (2008). Synthesis and luminescent properties of nanosized $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Sm, Dy). *Journal of Alloys and Compounds*, 457 (1–2), 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.134>
- [47] Chen, T., Li, K., Mao, H., Chen, Y., & Wang, J. (2020). Preparation and Upconversion Emission Investigation of the $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ Nanomaterials and Their Coupling with the Au Nanoparticles. *Crystal Research and Technology*, 55(8), 3–8. <https://doi.org/10.1002/crat.202000001>
- [48] CARVALHO, I. da S. **Estudo das propriedades estruturais e luminescentes dos compostos $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e $(\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com Európio produzidos pelo sol-gel modificado.** Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende. 2021. 99p. Dissertação (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2021.
- [49] Wiglusz, R. J., Bednarkiewicz, A., & Streck, W. (2012). Role of the sintering temperature and doping level in the structural and spectral properties of Eu-doped nanocrystalline YVO_4 . *Inorganic Chemistry*, 51(2), 1180–1186. <https://doi.org/10.1021/ic202444s>

- [50] Zhang, H., Fu, X., Niu, S., Sun, G., & Xin, Q. (2004). Photoluminescence of $\text{YVO}_4:\text{Tm}$ phosphor prepared by a polymerizable complex method. **Solid State Communications**, 132(8), 527–531. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.008>
- [51] Rafiaei, S. M., & Shokouhimehr, M. (2019). Impact of process parameters on luminescence properties and nanostructure of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ phosphor. **Materials Chemistry and Physics**, 229(March), 431–436. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.046>
- [52] Spain, J. *FP-8000 Series Spectrofluorometer*. Disponível em: < <https://www.jasco-spain.com/images/productos/espectroscopia/fluorescencia/Catalogo-FP-8000-Series.pdf>>. Acesso em 10 de janeiro de 2022.
- [53] Wu, Q., Yang, Z., Zhao, Z., Que, M., Wang, X., & Wang, Y. (2014). Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for near-UV white LEDs. **Journal of Materials Chemistry C**, 2(25), 4967–4973. <https://doi.org/10.1039/c3tc32422b>
- [54] Wang, Q., Yang, B., Zhang, Y., Xia, H., Zhao, T., & Jiang, H. (2013). High light yield Ce^{3+} -doped dense scintillating glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 581, 801–804. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.181>
- [55] Martins, G. B. C., Sucupira, R. R., & Suarez, P. A. Z. (2015). A química e as cores. **Revista Virtual de Química**, 7(4), 1508–1534. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150082>
- [56] Schanda J. (2015) CIE Chromaticity Diagrams, CIE Purity, CIE Dominant Wavelength. In: Luo R. (eds) Encyclopedia of Color Science and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_325-1