



Universidade Federal de Sergipe
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo da influência do agente quelante e da concentração de
Európio nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$
sintetizado pela rota sol-gel modificada**

MATHEUS SILVEIRA CAMPOS DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

COORIENTADOR: Dr. Ariosvaldo Junior Sousa Silva

São Cristóvão/SE

2024

**Estudo da influência do agente quelante e da concentração do
Európio nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$
sintetizado pela rota sol-gel modificada**

MATHEUS SILVEIRA CAMPOS DE OLIVEIRA

Dissertação de mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

COORIENTADOR: Dr. Ariosvaldo Junior Sousa Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda ajuda dentro e fora da universidade durante toda a minha caminhada acadêmica.

Agradeço aos meus pais, Jânea Silveira Campos de Oliveira e Elias Dionízio de Oliveira, por todo apoio que sempre me deram e pela oportunidade de seguir carreira fazendo o que eu gosto.

Agradeço à minha família, às minhas amigas e à minha namorada, por todo apoio nos estudos e nos momentos de descanso.

Agradeço a todos os companheiros e companheiras de mestrado e de UFS dentro e fora do Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF) e do Laboratório de Física de Materiais Avançados (LaFiMA), que me ensinaram, auxiliaram ou acompanharam meu prazeroso trabalho, tanto no estudo quanto na pesquisa, ao longo da minha trajetória acadêmica.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende, que me guiou nessa trajetória acadêmica com muito conhecimento e paciência e ao meu coorientador, o Dr. Ariosvaldo Junior Sousa Silva, por todo o complemento ao meu conhecimento e experiência, ambos me proporcionando grande evolução.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro durante todo o período do meu mestrado.

Agradeço à Universidade Federal de Sergipe (UFS), ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI) e ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) por todo estudo e pesquisa desenvolvidos durante o mestrado, assim como ao Laboratório de Materiais e Magnetismo da UFS e ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB) pelas colaborações.

RESUMO

No presente trabalho, foram estudadas as influências do agente quelante e da dopagem nas propriedades estruturais e ópticas do YVO_4 e $YVO_4:Eu$ dopado com 1% a 4%, sintetizados pela rota sol-gel modificada usando sacarídeos com diferentes graus de complexidade como agentes quelantes ecológicos: a glicose, um monossacarídeo; a sacarose, um dissacarídeo; e a goma arábica, um polissacarídeo. As análises estruturais das amostras a partir dos padrões de DRX mostraram formação do YVO_4 desejado, tendo fase única para o grupo das amostras sintetizadas com glicose e com uma pequena proporção de fase espúria de Y_2O_3 nos fósforos do grupo da sacarose e de $Y_{10}V_2O_{20}$ para o grupo da goma arábica. As estimativas de tamanho médio do cristalito mostraram clara distinção entre os grupos de sacarídeos, com a média dos tamanhos dos fósforos variando de 41 nm a 66 nm, indicando boa aplicabilidade dos sacarídeos como agentes quelantes ecológicos. As análises fotoluminescentes dos fósforos mostraram mesmo comportamento quanto às transições f-f de excitação e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ de emissão típicas do íon Eu^{3+} na matriz YVO_4 , para todos os grupos de sacarídeos. Nos espectros de excitação e emissão dos grupos da glicose e da sacarose foi observado um efeito quenching luminescente. Tal efeito foi observado na banda de excitação referente à sobreposição da absorção do grupo VO_4^{3-} e da transferência de carga do O^{2-} para o Eu^{3+} . Já para o grupo da sacarose, foi observado comportamento diferente entre os espectros de excitação e de emissão quanto à intensidade em função da concentração de Európio. As amostras com fase espúria de Y_2O_3 mostraram aumento da excitação com o aumento da proporção da fase espúria e aumento da emissão com o aumento da concentração de Európio. Os tempos de vida luminescente foram próximos a 1 ms para todos os fósforos e apresentou distinção clara entre os três grupos. Os tempos para o grupo da glicose foram menores que 1 ms e iguais entre si, enquanto oscilaram em torno de 1 ms para o grupo da sacarose e foram maiores que 1 ms e claramente diferentes entre cada amostra para o grupo da goma arábica. Por fim, todos os fósforos mostraram tonalidade muito próxima, ainda que distintas entre os grupos de sacarídeos, e próximas ao vermelho do sistema RGB e ao fósforo $Y_2O_2S:Eu$ comercialmente utilizado, sugerindo boa aplicabilidade em LEDs ou outros dispositivos luminosos.

Palavras-chave: YVO_4 , Európio, rota sol-gel modificada, sacarídeos, fotoluminescência.

ABSTRACT

In the present work, the influence of the chelating agent and doping were studied on the structural and optical properties of the YVO_4 and $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ doping from 1% to 4%, synthesized by the modified sol-gel route using saccharides with different degrees of complexity as ecological chelating agents: glucose, a monosaccharide; sucrose, a disaccharide; and gum arabic, a polysaccharide. The samples structural analyzes from XRD standards showed the desired YVO_4 formation, with unique phase for the group of the samples synthesized with glucose, a small Y_2O_3 secondary phase in the phosphoruses in the sucrose group, and a small $\text{Y}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ secondary phase for the gum arabic group. The crystallite average size estimate showed clear difference between the saccharide groups, with the average of the phosphoruses sizes varying from 41 nm to 66 nm, indicating good applicability of the saccharides as ecological chelating agents. The phosphoruses photoluminescent analyzes showed the same behavior regarding Eu^{3+} -ion typical f-f excitation and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ emission transitions in the YVO_4 matrix for all saccharide groups. In the excitation and emission spectra of the glucose and sucrose groups, a luminescent quenching effect was observed. This effect was observed in the excitation band regarding the overlapping of the absorption of the VO_4^{3-} group and the charge transfer from O^{2-} to the Eu^{3+} . For the sucrose group, different behavior was observed between the excitation and emission spectra as for the intensity as a function of the Europium concentration. The samples with a secondary Y_2O_3 phase showed increasing in the excitation with increased secondary phase proportion and showed increased emission with increasing Europium concentration. The luminescent lifetimes were close to 1 ms for all phosphoruses and showed clear distinction between the three groups. The lifetimes for the glucose group were less than 1 ms and equal between them while oscillating around 1 ms for the sucrose group and were greater than 1 ms, and clearly different for each sample, in the gum arabic group. Finally, all phosphoruses showed a very close shade, although distinct between the saccharide groups, and close to the standard-RGB red and the red from $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ commercial phosphorus, suggesting good applicability in LEDs or other luminous devices.

Keywords: YVO_4 , Europium, modified sol-gel route, saccharides, photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do YVO_4 .	9
Figura 2: Rota de síntese sol-gel. Adaptada da ref [19].	13
Figura 3: Difração dos raios X pelos planos cristalográficos do cristal. Editado da Ref. [31].	15
Figura 4: Diagrama de Jablonski com os processos de decaimento.	17
Figura 5: Classificações da luminescência e da fotoluminescência.	20
Figura 6: Estrutura cristalina do YVO_4 do tipo zirconita. Adaptada da Ref. [50].	21
Figura 7: A configuração tetraédrica do VO_4 (à esquerda) e a configuração dodecaédrica do YO_8 (à direita). Adaptada da Ref. [50].	22
Figura 8: Estrutura do YVO_4 nas fases Zirconita e Scheelita. Adaptada da Ref. [8].	24
Figura 9: Etapas da síntese das amostras: mistura dos precursores aquecida no agitador magnético dentro da capela; calcinação dos xerogéis no forno; maceração das amostras.	31
Figura 10: Difratorômetro EMPYREAN SERIES 2 usado na medição dos padrões de DRX. Retirada da Ref. [82].	32
Figura 11: Espectrofluorímetro modelo FP-8600 usado para realização das medidas de fotoluminescência. E o computador acoplado para visualização e extração dos dados.	33
Figura 12: Suporte de modelo FPA – 810 e modelo de cela PSH – 002 para amostra em pó.	33
Figura 13: Padrões de DRX das amostras de YVO_4 sintetizadas com glicose, sacarose e goma arábica calcinados a 900°C por 2 horas.	36
Figura 14: Refinamento Rietveld das amostras de YVO_4 sintetizadas com glicose e com sacarose.	37
Figura 15: Padrões de DRX das amostras de $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com glicose e calcinadas a 900°C por 2 horas.	40
Figura 16: Padrões de DRX das amostras de $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com sacarose e calcinadas a 900°C por 2 horas, em (a), e a região ampliada de presença da fase secundária, em (b).	42
Figura 17: Padrões de DRX das amostras de $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com goma arábica e calcinadas a 900°C por 2 horas.	43
Figura 18: Região limitada do gráfico dos padrões de DRX sobrepostos das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com goma arábica.	44
Figura 19: Estimativa do tamanho do cristalito para todas as amostras sintetizadas.	47
Figura 20: Espectro de excitação luminescente normalizado em função da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com emissão fixa em 621 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com glicose.	49
Figura 21: Espectro de excitação luminescente normalizado em função da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com emissão fixa em 621 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com sacarose.	53
Figura 22: Espectro de excitação luminescente normalizado em função da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com emissão fixa em 621 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com goma arábica.	54
Figura 23: Espectro de emissão, com excitação fixa em 280 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com glicose.	56
Figura 24: Deconvolução dos picos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ retirada do espectro de emissão, excitada a 280 nm, da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizada com glicose.	58

Figura 25: Espectro de emissão na região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com glicose normalizadas em função do pico mais intenso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da amostra dopada com 1% de Európio.	60
Figura 26: Espectro de emissão, com excitação fixa em 280 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com sacarose.	61
Figura 27: Espectro de emissão na região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com sacarose normalizadas em função do pico mais intenso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da amostra dopada com 2% de Európio.	63
Figura 28: Deconvolução dos picos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ retirada do espectro de emissão, excitada a 280 nm, da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizada com sacarose.	64
Figura 29: Espectro de emissão, com excitação fixa em 280 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com goma arábica.	65
Figura 30: Espectro de emissão na região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com sacarose normalizadas em função do pico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da amostra dopada com 1% de Európio.	66
Figura 31: Deconvolução dos picos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ retirada do espectro de emissão, excitada a 280 nm, da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizada com goma arábica.	67
Figura 32: Ampliação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ extraída dos espectros de emissão para as amostras de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizadas com cada sacarídeo.	68
Figura 33: Esboço qualitativo do diagrama de energia das transições no fósforo $YVO_4:Eu$. ..	69
Figura 34: Gráfico do Fator Assimétrico (R_{21}) em função da concentração de Európio no $YVO_4:Eu$ calculado usando as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ nos espectros de emissão com excitação fixa em 280 nm.	70
Figura 35: Tempo de vida luminescente das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com glicose.	73
Figura 36: Tempo de vida luminescente das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com sacarose.	74
Figura 37: Tempo de vida luminescente das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com goma arábica.	76
Figura 38: Diagramas de cromaticidade, com excitação fixa em 280 nm, das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com os três sacarídeos estudados.	79
Figura 39: Diagramas de cromaticidade ampliados das amostras de $YVO_4:Eu$	80

Sumário

RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivo geral	12
2.2. Objetivos específicos	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1. Rota de síntese sol-gel	13
3.2. Difração de raios X	14
3.3. Luminescência	16
3.3.1. Fotoluminescência	19
4. REVISÃO DA LITERATURA	21
4.1. Vanadato de Ítrio	21
4.2. Európio	25
4.3. Rota de síntese sol-gel	27
5. METODOLOGIA	30
5.1. Síntese das amostras	30
5.2. Medidas de difração de raios X	31
5.3. Medidas de fotoluminescência	33
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1. Análise estrutural	35
6.1.1. Medidas de DRX das amostras de YVO₄	35
6.1.2. Refinamento Rietveld das amostras de YVO₄	36
6.1.3. Estimativa do tamanho médio do cristalito para as amostras de YVO₄	38
6.1.4. Medidas de DRX das amostras de YVO₄:Eu	40
6.1.5. Estimativa do tamanho médio do cristalito para as amostras de YVO₄:Eu	45
6.2. Análise fotoluminescente	48
6.2.1. Excitação fotoluminescente	48
6.2.2. Emissão fotoluminescente	55
6.2.3. Fator assimétrico	69
6.2.4. Tempo de vida fotoluminescente	72
6.2.5. Diagrama de cromaticidade	78
7. CONCLUSÕES	86

8. PERSPECTIVAS DE ESTUDOS.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE.....	101
Produção científica no período.....	101

1. INTRODUÇÃO

O Vanadato de Ítrio dopado com Európio ($YVO_4:Eu$) é um fósforo muito conhecido e estudado há vários anos, com diversas aplicações ligadas às inovações no mundo com sua emissão característica na região do vermelho, como em televisores, displays e placas de painéis solares [1–5]. Em geral, é usada baixa concentração do dopante em relação ao sítio do Ítrio do YVO_4 , devido a sua similaridade de raio iônico e valência estável [6]. A matriz hospedeira YVO_4 é considerada uma excelente rede hospedeira de metais terras raras, com sua boa estabilidade térmica e alta resistência mecânica, além de não ter emissão luminescente intrínseca e ter um sistema cristalino estável do tipo tetragonal, como mostrado na Figura 1 [5,7,8]. O Európio, na sua valência mais estável (3+), tem transições características de emissão em intervalos conhecidos e sem sobreposição. De acordo com a simetria local algumas dessas transições variam sua intensidade, levando a uma emissão do Európio na região do laranja ao vermelho. Ele é considerado um excelente dopante para essa matriz pela sua similaridade com o Ítrio, na valência 3+ e no raio iônico próximo, além de ter excitação na mesma região de absorção do grupo VO_4^{3-} e emissão característica na região do vermelho [4,6,9,10].

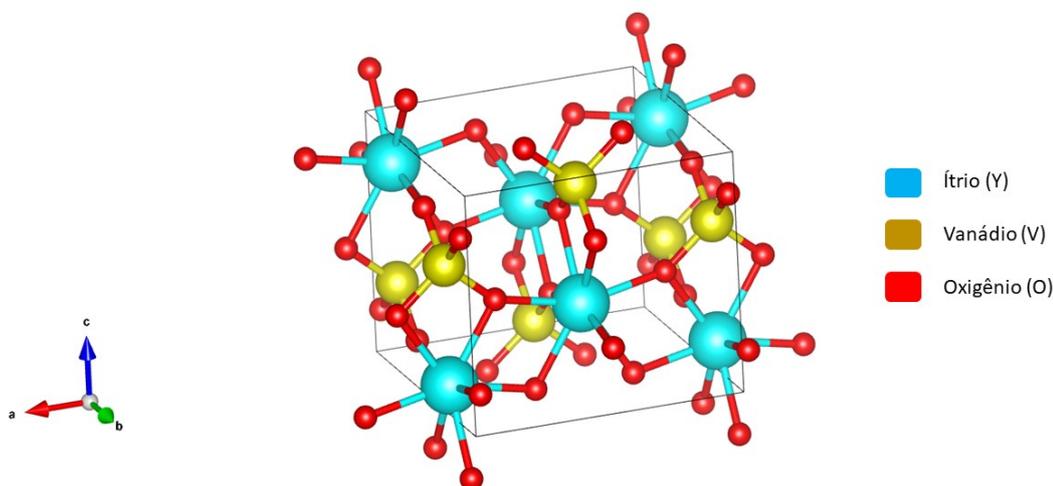


Figura 1: Estrutura cristalina do YVO_4 .

O $YVO_4:Eu$ já foi sintetizado, obtendo fase única ou majoritária, por diversas rotas ao longo dos anos [1,2,11,12]. Dentre essas diversas rotas, a hidrotermal, a sol-gel e a Pechini foram comumente usadas nos trabalhos mais recentes, obtendo fase única desejada [4,13–16]. Considerando a influência da rota nas propriedades fotoluminescentes de materiais [2,12], é

de grande interesse buscar uma rota eficiente e mais ecológica, evitando precursores e solventes ácidos ou tóxicos, como na rota Pechini ou sol-gel convencional. Assim, foi escolhida para o presente trabalho a rota de síntese sol-gel modificada, que se mostrou simples e eficaz na síntese desse material e que consiste na aglutinação de partículas coloidais suspensas no líquido (sol) formando uma rede semirrígida interligada e homogênea (gel) [17]. Ao ser modificada deixando de usar os precursores alcóxidos convencionais para usar nitratos dissolvidos em água destilada, a rota sol-gel modificada abarca vantagens da própria rota sol-gel como uma síntese simples, em curto tempo e em temperatura não muito alta [17–19], além de se mostrar mais ecológica, acessível, barata e menos tóxica com o uso de agentes quelantes diversificados, auxiliando as reações químicas e melhorando a síntese do material [12,20–22].

No presente trabalho, inspirado pelos estudos de Carvalho [23], foram aplicados três tipos de sacarídeos como agente quelante ecológico para a síntese do fósforo YVO_4 :Eu com diferentes concentrações de Európio: a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), um monossacarídeo comum presente principalmente nas plantas advinda do processo de fotossíntese; a sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), um dissacarídeo comum formado pela combinação de uma molécula de glicose com uma de frutose e usado como açúcar de mesa; e a goma arábica, um polissacarídeo natural com composição variável de galactopiranosose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), ramnopiranosose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$), arabinofuranose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), arabinopiranosose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), ácido urônico e proteínas, retirado da seiva de algumas plantas do gênero *Acácia*, principalmente *Acacia senegal* e *Acacia seyal* nativas da África subsaariana [24,25].

O presente estudo está organizado em 8 capítulos, com o objetivo geral de analisar a influência do uso dos sacarídeos como agente quelante ecológico nas propriedades estruturais e ópticas do fósforo YVO_4 :Eu mudando a concentração de Európio, assim como os objetivos específicos estando descritos no capítulo seguinte. O Capítulo 3 traz a fundamentação teórica da rota sol-gel empregada, assim como da difração de raios X e da luminescência, em especial dos lantanídeos, já o Capítulo 4 traz uma breve revisão da literatura explicando de forma resumida sobre os pontos mais importantes dos trabalhos mais pertinentes ao presente estudo, enquanto o Capítulo 5 discorre sobre o procedimento de síntese adotado e os procedimentos de obtenção dos dados de DRX e das propriedades fotoluminescentes. O Capítulo 6 apresenta os resultados tratados dos dados adquiridos e suas discussões, analisando as características estruturais das amostras de YVO_4 e as propriedades estruturais e ópticas dos fósforos YVO_4 :Eu variando a concentração do Európio de 1% a 4% sintetizando com os três sacarídeos usados, seguido pelo Capítulo 7 que sumariza as conclusões obtidas durante as

análises, percorridas no capítulo anterior, avaliando a possível aplicabilidade da rota sol-gel modificada na síntese ecológica do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ e desse fósforo em LEDs e outros dispositivos luminosos. Por fim, o Capítulo 8 propõe futuros estudos visando ampliar o conhecimento e as possíveis aplicações do material estudado e a dissertação se encerra com a lista das referências bibliográficas citadas ao longo do texto e o apêndice com as produções acadêmicas realizadas durante o mestrado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar a influência do aumento da concentração de Európio e do uso de diferentes sacarídeos como agente quelante ecológico nas propriedades estruturais e ópticas do $YVO_4:Eu$ sintetizado pela rota sol-gel modificada, visando possível aplicação em LEDs ou outros dispositivos emissores de luz.

2.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram traçados objetivos específicos para síntese e análise estrutural e óptica das amostras de $YVO_4:Eu$. Esses objetivos foram:

- Sintetizar amostras de YVO_4 não dopadas e dopadas com porcentagens de Európio iguais a 1%, 2%, 3% e 4% usando a rota sol-gel modificada com glicose, sacarose e goma arábica como agente quelante, visando atestar a aplicabilidade desses sacarídeos como agentes quelantes ecológicos.
- Identificar a formação do material desejado de forma pura ou a possível formação de fase espúria, por meio dos padrões de difração de raios X (DRX) para as diferentes concentrações de Európio com cada sacarídeo utilizado.
- Estimar o tamanho médio do cristalito para cada amostra por meio da equação de Scherrer.
- Analisar a atividade fotoluminescente dos fósforos $YVO_4:Eu$ por meio dos espectros de excitação e emissão e o fator assimétrico.
- Estudar o tempo de vida luminescente entre as diferentes concentrações de Európio nessa matriz em relação a cada agente quelante usado.
- Analisar a tonalidade emitida para cada amostra do fósforo $YVO_4:Eu$ em função da concentração do Európio e do agente quelante usado, visando possível aplicação em LEDs ou outros dispositivos emissores de luz.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Rota de síntese sol-gel

A rota de síntese sol-gel tem seus estudos iniciados no século 19 após a observação da reação de um alcóxido de silício em um gel incitada pela umidade atmosférica local com posteriores estudos dessa transição [17,26]. A rota sol-gel consiste na passagem de um sol para um gel iniciando com uma mistura aquosa dos precursores num solvente até o estado de sol, uma suspensão estável de partículas coloidais num líquido que podem reagir, e posterior gelação com a transição gradual para um gel, um aglomerado sólido amorfo das partículas do sol com características elásticas. Esse processo ocorre por meio de reações de hidrólise dos precursores, aglomeração das partículas aumentando a viscosidade do sol e policondensação inorgânica levando ao gel com a ligação das partículas em uma rede estrutural elástica não fluida que passa por um processo de secagem [17,19,26–28]. A secagem do gel leva a uma redução do seu volume com a retirada do solvente que ainda esteja presente internamente e pode ser realizada sob pressão ambiente, formando o chamado xerogel, ou a condições críticas, formando o aerogel, como mostrado na Figura 2 [17,19,26].

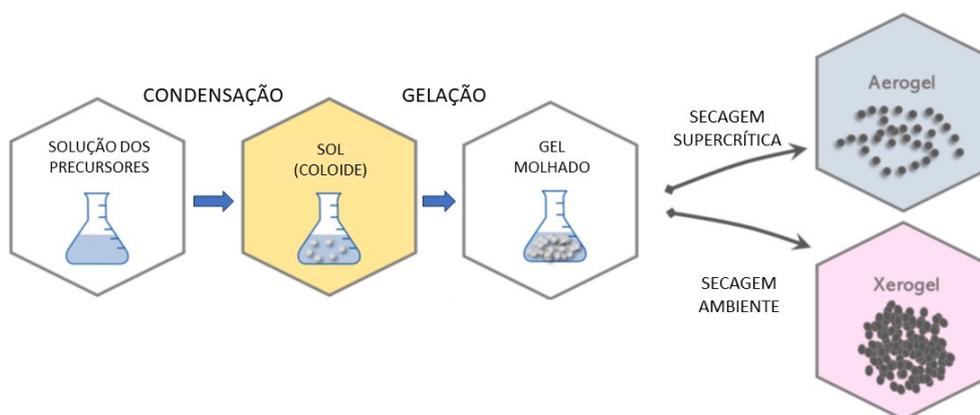


Figura 2: Rota de síntese sol-gel. Adaptada da ref [19].

A formação do material pela rota sol-gel é influenciada por alguns parâmetros ao longo do processo como o solvente, o pH e o tempo de envelhecimento da solução, a temperatura de síntese e de calcinação, a composição química dos precursores, a razão molar entre eles e os agentes quelantes usados. Assim, para auxiliar a formação do gel, podem ser empregados solventes ou agentes quelantes adequados em uma mistura com o sol para permitir a melhor quebra dos precursores, sua melhor distribuição ou uma melhor

recombinação dos íons hidrolisados, já que os precursores podem não ser diretamente hidrolisáveis [17–19,26].

A rota sol-gel já se mostrou bem-sucedida e se difundiu amplamente na área de síntese de materiais, sendo largamente usada para a síntese de diversos tipos como filmes finos, compostos, cerâmicas, híbridos orgânicos-inorgânicos, materiais microporosos, vidros e pós. Ela também já foi usada na síntese de materiais dificilmente reproduzíveis por outros métodos, como nanocompósitos cerâmicos e materiais mesoporosos, além de poder ser combinada com técnicas de revestimento [18,19,28,29]. Essa rota promove maior homogeneidade do material formado, sintetiza em temperaturas relativamente baixas, tem um bom controle estequiométrico e apresenta simplicidade, facilidade e reprodutibilidade além de permitir certo controle de tamanho, densidade, porosidade e formato do material sintetizado [17–19,29].

A rota sol-gel modificada, por sua vez, segue os mesmos procedimentos da rota sol-gel convencional, mas substitui os alcóxidos precursores por nitratos e se utiliza de substâncias ecológicas diversas baseadas em cadeias carbônicas, de baixo custo, para viabilizar a reação e reduzir a toxicidade gerada na rota convencional. Dessa forma, busca mitigar dois principais problemas da rota sol-gel convencional: o custo dos precursores e a toxicidade [20,21,30].

3.2. Difração de raios X

Descobertos em 1895 por W. C. Röntgen, os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia, com comprimento de onda entre 0,01 nm e 10 nm, sendo classificados em “duros”, com comprimento abaixo de 0,2 nm, e “moles”, com comprimento acima de 0,2 nm. Dessa forma, eles conseguem atravessar diversos objetos opacos para a luz visível [31,32]. Os raios X podem ser gerados por materiais radioativos ou em laboratório quando elétrons são acelerados até atingir um alvo que irá desacelerá-los rapidamente e emitir os raios X num processo contínuo denominado Bremsstrahlung ou irá retirar um elétron de uma camada interna do átomo desse alvo e o processo em cascata de ocupação do espaço vazio da camada mais interna do átomo por um elétron de camada superior irá emitir raios X com energia equivalente à diferença de energia entre as camadas [31,33].

A técnica de difratometria de raios X é uma técnica não destrutiva de análise de materiais proposta por Max von Laue em 1912 e explicada por W. H. Bragg e W.L. Bragg que se aproveita do fenômeno de difração de raios X (duros) pelos planos atômicos periódicos da estrutura dos cristais, como mostrado na Figura 3 [31,33].

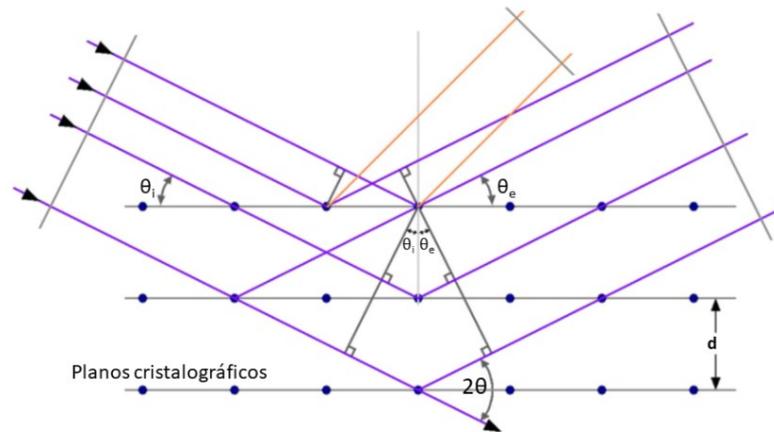


Figura 3: Difração dos raios X pelos planos cristalográficos do cristal. Editado da Ref. [31].

Como as distâncias interplanares periódicas nos cristais são próximas ao comprimento de onda dos raios X duros, Laue mostrou que os raios X incidentes são difratados ao atravessar um plano cristalográfico do cristal e sofrem interferência destrutiva ou construtiva de acordo com o caminho percorrido pelos raios X dentro do cristal. Os estudos seguintes de W.L. Bragg e W.H. Bragg explicaram geometricamente que o máximo de interferência construtiva dos raios X ocorria quando a distância interplanar vezes o seno do ângulo de incidência dos raios X fosse um valor múltiplo da metade do comprimento de onda dos raios X, levando à lei de Bragg, mostrada na Equação 1. Esse comportamento gera um padrão único de difração de raios X para cada tipo de material estudado de acordo com sua estrutura cristalina permitindo sua identificação e estudos das suas características estruturais [31,34].

$$n * \lambda = 2 * d * \text{sen}(\theta) \quad , n = 1,2,3,.. \quad (1)$$

Pela diferença entre as estruturas, espaços interatômicos e átomos constituintes, cada sólido cristalino gera um padrão diferente de difração de raios X permitindo a comparação e sua identificação [33,34]. Assim, a técnica de difratometria de raios X é muito aplicada para identificação não só do material presente como também da sua fase e estrutura cristalina, do tamanho do cristalito, do estresse ou tensão residual, da densidade de deslocamento, dos

parâmetros da rede, do coeficiente de expansão térmica e da orientação cristalográfica sendo usada em diversas áreas como perícia forense, indústria têxtil, nanotecnologia, farmácia e ciências médicas, geologia e mineralogia, ciência de materiais, além dos diversos estudos em física, química e engenharias [31,34].

3.3. Luminescência

Luminescência é o fenômeno em que um material é excitado por alguma fonte externa e, após a retirada dessa fonte, emite parte da energia em forma de fótons. Ela ocorre através da volta dos elétrons de um nível mais energético, após a excitação, para um nível de energia menos energético, liberando essa diferença de energia em forma de fótons [35,36]. O termo “luminescência” foi reportado na literatura pela primeira vez por Wiedermann no fim do século XIX e significa “brilho fraco” em latim [37,38]. Ela se diferencia da incandescência, que também gera emissão de luz por um material, pois a emissão não decorre da conversão direta do calor em luz, devido ao aumento da temperatura do material, ainda que a luminescência também possa ter energia térmica como fonte de excitação para os materiais termoluminescentes [36]. A luminescência pode ser classificada de acordo com a fonte energética que excita o material, levando a diversos tipos de luminescência como a fotoluminescência, em que a fonte é luminosa; a termoluminescência, em que a fonte é térmica com o material tendo sido previamente exposto a radiação; a bioluminescência, em que a fonte são processos bioquímicos de seres vivos; a eletroluminescência, em que a fonte são correntes ou campos elétricos, entre outros [36–38].

Nos materiais orgânicos luminescentes, os elétrons excitados podem decair radiativamente, com processos luminescentes, ou não radiativamente, usualmente por processos térmicos de liberação de energia. De forma geral, os processos de decaimento não radiativo podem ser separados em três tipos: a conversão interna, em que a energia eletrônica é convertida em vibracional do próprio material; a conversão externa, em que a energia do material é perdida para o ambiente por meio de colisões com outras moléculas; e o cruzamento intersistemas, em que o acoplamento spin-órbita permite a relaxação de um estado excitado singleto para um estado excitado tripleto, levando à fosforescência quando decai do estado tripleto ao estado fundamental [39]. Já os processos luminescentes radiativos, podem ser divididos em dois tipos: fluorescência, em que a emissão vem do decaimento do

estado singleto excitado mais baixo para o estado fundamental, ocorrendo de forma rápida (com tempo de ordem menor que microssegundos) e sendo permitida por regra de multiplicidade de spin (singleto-singleto ou tripleto-tripletto); e fosforescência, em que a emissão de fótons advém do decaimento do estado tripleto, excitado por cruzamento intersistema do estado singleto excitado mais baixo, para o estado fundamental, ocorrendo de forma mais lenta (com tempo de ordem maior ou igual a microssegundos) e sendo proibida por regra de multiplicidade de spin (singleto-tripletto) [37,39,40]. Esses processos são apresentados no diagrama de Jablonski, que é uma representação gráfica da estrutura dos processos de excitação e decaimento radiativo e não radiativo do material [37,39], mostrado na Figura 4.

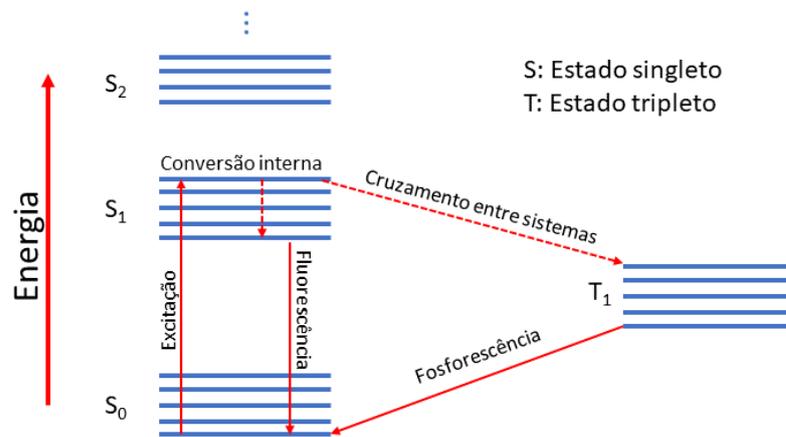


Figura 4: Diagrama de Jablonski com os processos de decaimento.

Materiais sólidos que têm propriedade luminescente são chamados de fósforos e são compostos por uma matriz hospedeira com um centro ativador, que emitirá fótons ao ser excitado diretamente pela fonte energética externa ou excitado pela matriz com a transferência da energia absorvida da fonte externa. Os fósforos têm fórmula geral $C_aAO_b:N_x$, em que C_a representa o cátion, AO_b o ânion e N é o ativador dopante que substitui o cátion na quantidade X em um processo de dopagem [36,41]. Assim, os fósforos podem ser identificados em três tipos: autoativados, quando não precisam de dopantes e o cátion é o emissor; dopados, quando o cátion não emite e o emissor é o dopante; co-dopados, quando o dopante é o emissor, mas a emissão é muito fraca e se faz necessário co-dopar com um átomo “sensibilizador” que fará um papel complementar ao da matriz hospedeira aumentando a excitação do átomo emissor [41]. O comprimento de onda de emissão de cada material não depende da intensidade da fonte nem do seu comprimento de onda e sim do próprio material e da rede em que está inserido [37]. Assim, a eficiência de um fósforo é avaliada pela taxa de

transferência energética da rede hospedeira ao centro emissor e pela taxa de conversão dessa energia transferida em fótons, pelo centro emissor [36].

Os elementos comumente usados como centros emissores nos fósforos são lantanídeos ou metais de transição, pois eles têm a camada f ou d parcialmente preenchidas, o que os permite excitar os elétrons intra e entre essas camadas apresentando propriedade luminescente [41]. Os íons lantanídeos têm configuração eletrônica $[Xe] 6s^2 5d^{1,0} 4f^N$, com $d = 0$ ou 1 e N percorrendo de 0 a 14 . A camada $5d$ tem 1 elétron que, na maioria dos átomos desse grupo, se estabiliza melhor energeticamente na camada $4f$ parcialmente preenchida, que é blindada pelas camadas preenchidas $5s$ e $5p$ e não participa das ligações químicas [40,42]. Porém, por pertencer inicialmente à camada $5d$ e ter a possibilidade dessa transição para a camada $4f$ levando a um estado mais estável, todos os íons lantanídeos têm como valência mais estável a valência $3+$ usando os 2 elétrons da camada $6s$ ($6s^2$) e o elétron da camada $5d$ ($5d^1$), e alguns também têm valência estável com $2+$ ou $4+$. Essas valências menos estáveis em $2+$ ou $4+$ decorrem de o átomo ter a camada $4f$ parcialmente preenchida com uma configuração próxima à de uma camada vazia ($4f^0$), como o Cério e o Praseodímio, semipreenchida ($4f^7$), como o Európio e o Térbio, ou totalmente preenchida ($4f^{14}$), como o Túlio e o Itérbio. Por isso, assim como o Lantânio e o Lutécio, os íons Ce^{4+} e Yb^{2+} não apresentam propriedade luminescente por não terem espaço livre na camada $4f$ vazia (Ln^{3+} e Ce^{4+}) ou totalmente preenchida (Lu^{3+} e Yb^{2+}) para a transição dos elétrons [42].

Na metade do século XIX, Stokes formulou a primeira lei da luminescência estabelecendo que o comprimento de onda da emissão luminescente deve ser maior que o da excitação [38]. Porém, alguns materiais também apresentam emissão luminescente com comprimento de onda menor que o de excitação, classificada como um fenômeno anti-Stokes [38,41]. Essa luminescência anti-Stokes pode ocorrer por uma série de motivos individuais ou combinados: ganho de energia, após a excitação, vindo do próprio material por meio de troca de energia com outras partículas vizinhas ou com a rede do cristal; excitação de elétrons de estados já excitados, além dos elétrons no estado fundamental; absorção de dois ou mais fótons juntos; acúmulo da energia absorvida por um conjunto de centros vizinhos de excitação num único centro excitado [38]. Os fósforos que têm lantanídeos como centros emissores podem ser classificados em relação a esses dois tipos de luminescência: como materiais de conversão ascendente, que apresentam luminescência Stokes; ou de conversão descendente, que apresentam luminescência anti-Stokes [41]. Eles possuem diversas aplicações fazendo

uso das suas propriedades de emissão de luz como em lâmpadas, televisores, displays, LEDs, tintas e tecidos luminescentes, entre outros [5,13,36].

3.3.1. Fotoluminescência

Fotoluminescência é o fenômeno de luminescência cuja fonte energética é uma fonte de fótons que emite entre o UV e o infravermelho [35–37]. Quando presente em um material, ela pode ser classificada em dois tipos: intrínseca, quando a luminescência vem do próprio material, e pode ser subdividida em luminescência banda-a-banda, luminescência excíton e luminescência cruzada; e extrínseca, quando a luminescência decorre de uma impureza propositalmente incorporada na matriz, e que pode ser subdividida em localizada e não localizada [35].

A luminescência intrínseca banda-a-banda é a fotoluminescência devido à recombinação de um elétron na banda de condução com um buraco na banda de valência e está presente em cristais puros submetidos a altas temperaturas, em LEDs do tipo brilho forte e lasers semicondutores. Um excíton, por sua vez, representa o par interagente elétron-buraco com o elétron excitado, que se move pelo cristal transmitindo energia e gera emissão ao se recombinar liberando a energia acumulada. Os excítons podem ser classificados em dois tipos: o excíton de Wannier, ou Wannier-Mott, que ficam ligados por interação Coulombiana; e o excíton de Frenkel que ocorre quando a expansão do par é menor que a rede em que ele está inserido. Já luminescência cruzada é produzida quando o elétron da banda de valência se combina com um buraco de uma banda principal mais externa, mas que ainda deve ter diferença de energia menor que o band gap do material [35]. Como essa transição é extremamente rápida, os materiais que apresentam essa luminescência são usados como cintiladores [35,43].

A luminescência extrínseca localizada representa a luminescência de um átomo colocado na rede quando ela ocorre confinada a centros emissores localizados, enquanto a não localizada tem elétrons e buracos livres da matriz hospedeira participando dos processos luminescentes. Além disso, centros luminescentes localizados também podem ser classificados com relação às transições de dipolo elétrico em centros de transição permitida ou centros de transição proibida [35]. A permissão ou proibição da transição pode ser identificada pela chamada regra de seleção de Laporte, ou regra da paridade, em que o

módulo da diferença entre os números quânticos l de cada nível de energia deve ser igual a 1 ($|\Delta l|=1$). Essa regra pode ser verificada para a transição comparando os valores de L identificados na notação espectroscópica da transição ($^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$). Porém, ela só é estritamente válida para um íon no estado gasoso, ou seja, num ambiente centrossimétrico e pode ser afrouxada pela perturbação do campo elétrico cristalino com a inserção de átomos na rede cristalina. Assim, transições permitidas são do tipo s-p ou d-f, como no Eu^{2+} , enquanto transições proibidas são do tipo d-d ou f-f, como no Eu^{3+} [9,35,40,42]. Essas classificações, tanto da fotoluminescência quanto da luminescência são apresentadas na Figura 5.

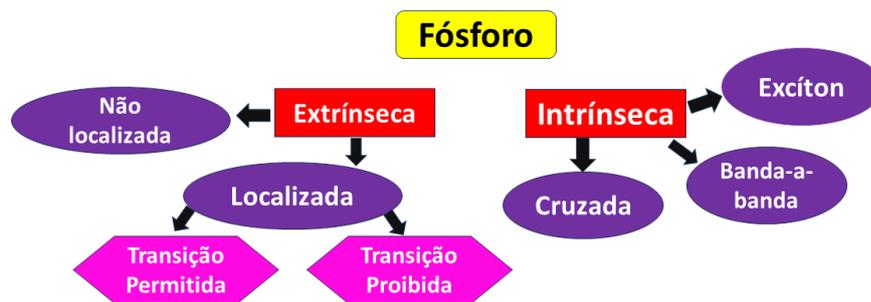


Figura 5: Classificações da luminescência e da fotoluminescência.

Para as transições em lantanídeos, escritas em notação espectroscópica ($^{2S+1}L_J$), também é possível verificar a regra de seleção de Spin de modo similar ao usado para verificar a regra de seleção de Laporte: comparando os valores de S identificados na notação espectroscópica da transição ($^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$) e verificando numericamente a regra de seleção ($\Delta S=0$), que vale tanto para transições de dipolo elétrico quanto para transições de dipolo magnético. Além das regras de seleção de Spin e de Laporte, os íons lantanídeos também possuem regra de seleção quanto ao momento angular orbital total J ($J=L \pm S$). Por essa regra de seleção, as transições de dipolo magnético são permitidas se $\Delta J=0, \pm 1$ e não são afetadas pela simetria do sítio em que o íon lantanídeo se encontra. Já para as transições de dipolo elétrico, elas são ditas permitidas se $\Delta J \leq 6$. No entanto, se J inicial ou final forem iguais a 0, então a transição por dipolo elétrico só é permitida para ΔJ par. Porém, se J inicial e final forem iguais a 0, a transição é proibida tanto para dipolo magnético quanto para elétrico [9,42,44–46].

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1. Vanadato de Ítrio

O YVO_4 é um ortovanadato do tipo AVO_4 , em que A é o cátion ligado ao grupo aniônico VO_4^{3-} , agrupado junto com todos os vanadatos de íons terras raras, muito estudados desde o meio do século 20 até os dias atuais [4,12,30,41,47,48]. Os íons terras raras são um conjunto de íons de configuração eletrônica [Gás Nobre] $6s^2 5d^1 4f^N$, com N podendo variar de 0 a 14, agrupando os átomos de Escândio (Sc) e Ítrio (Y) com o grupo dos lantanídeos (La—Lu), que compartilham mesmas propriedades físico-químicas como a valência mais estável e número de coordenação nas estruturas [41,42,49]. O YVO_4 , então, faz parte do grupo mais simples de vanadatos, advindo da ligação do cátion ao grupo aniônico de Vanádio mais simples VO_4^{3-} , de onde vem o prefixo “orto” em alusão aos fosfatos de estrutura similar [41]. O subgrupo de ortovanadatos AVO_4 , que abarca todos os vanadatos de íons terras raras, apresenta cristalização, em temperatura e pressão ambientes, exclusivamente em estrutura zirconita (com exceção do $LaVO_4$), como mostrado na Figura 6, com o VO_4^{3-} organizado numa estrutura tetraédrica colocando o Vanádio no centro, enquanto para o cátion o número de coordenação é igual a 8 se organizando no centro de um dodecaedro triangular cercado por 8 átomos de Oxigênio [41,50–52], como apresentado na Figura 7.

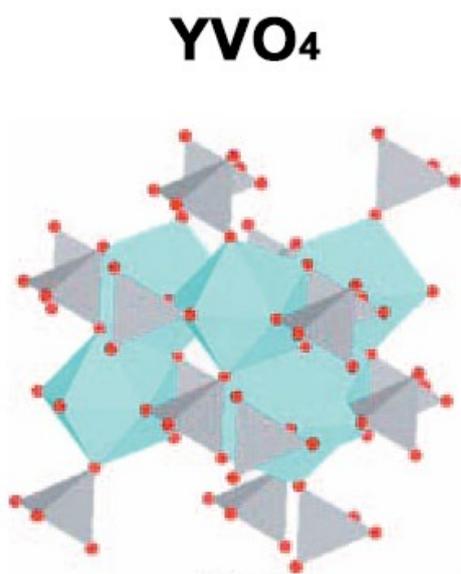


Figura 6: Estrutura cristalina do YVO_4 do tipo zirconita. Adaptada da Ref. [50].

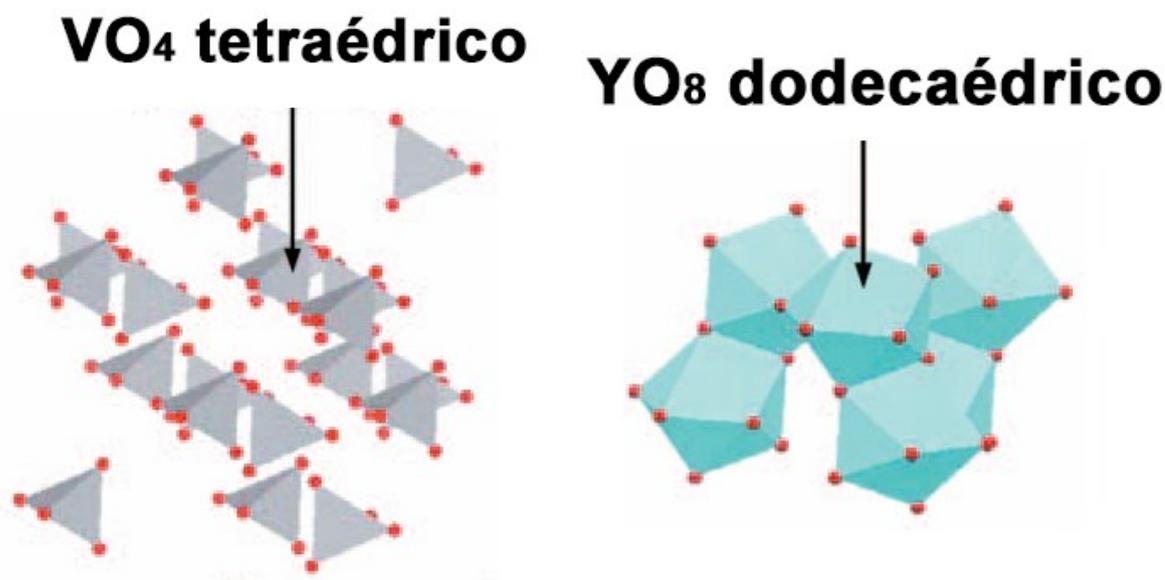


Figura 7: A configuração tetraédrica do VO₄ (à esquerda) e a configuração dodecaédrica do YO₈ (à direita). Adaptada da Ref. [50].

O YVO₄ apresenta alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica. O grupo aniônico VO₄³⁻ é um bom centro luminescente, com absorção na região do UV. O Ítrio é um dos poucos íons terras raras que não apresenta atividade fotoluminescente, devido à falta de elétrons nas suas camadas d e f, que seriam responsáveis pela emissão luminescente transitando entre essas camadas [8,12,41]. Assim, o YVO₄ se apresenta como uma excelente matriz hospedeira para todos os íons lantanídeos aplicáveis (excluindo o Promécio), abarcando esses cátions no sítio do Ítrio sem necessidade de compensações, com diversas aplicabilidades [4,16,53–56]. O trabalho de Ranjov et. al. [54], por exemplo, dopou o YVO₄ com os íons de Disprósio (Dy³⁺), Európio (Eu³⁺) e Samário (Sm³⁺), sintetizando-os por rota química usando etilenoglicol, polietilenoglicol e ácido nítrico. O estudo apresentou fase zirconita única da estrutura tetragonal do YVO₄ para todas as amostras, com diferentes tamanhos de cristalito de acordo com a mudança do pH ao longo da reação de síntese, e emissões no azul, do Disprósio, e no vermelho, do Európio e do Samário, além da detecção de íons Cu²⁺ pelo YVO₄:Eu [54]. O trabalho de Medvedev et. al. [55], por sua vez, dopou o YVO₄ com Neodímio (Nd³⁺), Érbio (Er³⁺) e Túlio (Tm³⁺) e tri-dopou com os 3 íons, obtendo fase zirconita única do YVO₄ para todas as amostras sintetizando-as pela rota Pechini modificada. Estudando suas propriedades luminescentes por meio dos espectros e diagrama de cromaticidade, Medvedev et. al. mostraram a emissão rosa do Tm³⁺, verde do Er³⁺ e amarela da amostra tri-dopada, além das emissões no infravermelho de todos os íons individuais e juntos. O estudo também apresentou um esquema de transferência de energia

entre os 3 íons na amostra tri-dopada com o Érbio transferindo parte da sua energia para o Túlio e o Neodímio, quando excitada no verde, levando às suas emissões no infravermelho e com o Túlio transferindo parte da sua energia para o Érbio e o Neodímio, quando excitada no vermelho, levando quase às mesmas emissões no infravermelho com a diferença de uma a menos do Érbio, abaixo de 900 nm, e uma a mais do Neodímio acima de 1000 nm [55].

Usualmente, os trabalhos envolvendo esse material se concentram em 1 ou alguns poucos dopantes terras raras buscando estudar a emissão desses materiais numa região específica de interesse. Entretanto, alguns trabalhos, como o de Getz et.al [53], dopam a matriz hospedeira com uma larga gama de íons lantanídeos visando estudar a emissão ao longo do espectro visível e no infravermelho próximo. Assim, Getz et.al [53] doparam e co-doparam o YVO_4 com Neodímio, Samário, Európio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio e Itérbio produzindo filmes finos desses materiais, que foram depositados usando técnica de pulsar com um reator do tipo ALD (Atomic Layer Deposition — Deposição por Camada Atômica) e apresentaram fase zirconita única do YVO_4 , quando analisadas por técnica de difratometria de raios X. As emissões características de cada material tanto na região do visível quanto na região do infravermelho foram mostradas, além da análise das emissões luminescentes a diferentes temperaturas, apresentando as melhores condições de sensibilidade para cada íon lantanídeo analisado [53].

O YVO_4 pode ter estrutura cristalizada na fase zirconita, em que o parâmetro estrutural ‘c’ é menor que ‘a’, ou na fase scheelita, em que o parâmetro ‘c’ é maior que ‘a’, apresentada na Figura 8, porém a fase zirconita é a estrutura estável em temperatura e pressão ambientes, sendo necessário altas pressões para estabilizar a estrutura scheelita [8,51]. Assim, o YVO_4 apresenta uma boa facilidade de síntese com fase única em temperatura e pressão ambientes, permitindo seu estudo por diversas rotas de síntese, como Pechini [55], hidrotermal [16], sol-gel [12,30,48], Czochralski [56], entre outras [53,54]. Assim, também há o interesse em comparar possíveis rotas de síntese, como no trabalho de Kumari et.al [2], que sintetizou amostras de $YVO_4:Eu$ usando as rotas de combustão e estado-sólido e comparou as propriedades estruturais e ópticas das amostras entre cada rota. Para ambas as rotas, foi formada a fase zirconita da estrutura tetragonal do YVO_4 junto com uma pequena proporção de fase espúria do Y_2O_3 . Porém, a rota de síntese por estado sólido gerou uma resposta luminescente mais intensa com o aumento da concentração de Európio levando a um efeito quenching luminescente para uma maior concentração de Európio do que a rota por

combustão, enquanto a emissão de todas as amostras tenha sido na região do vermelho, com tonalidade próxima [2].

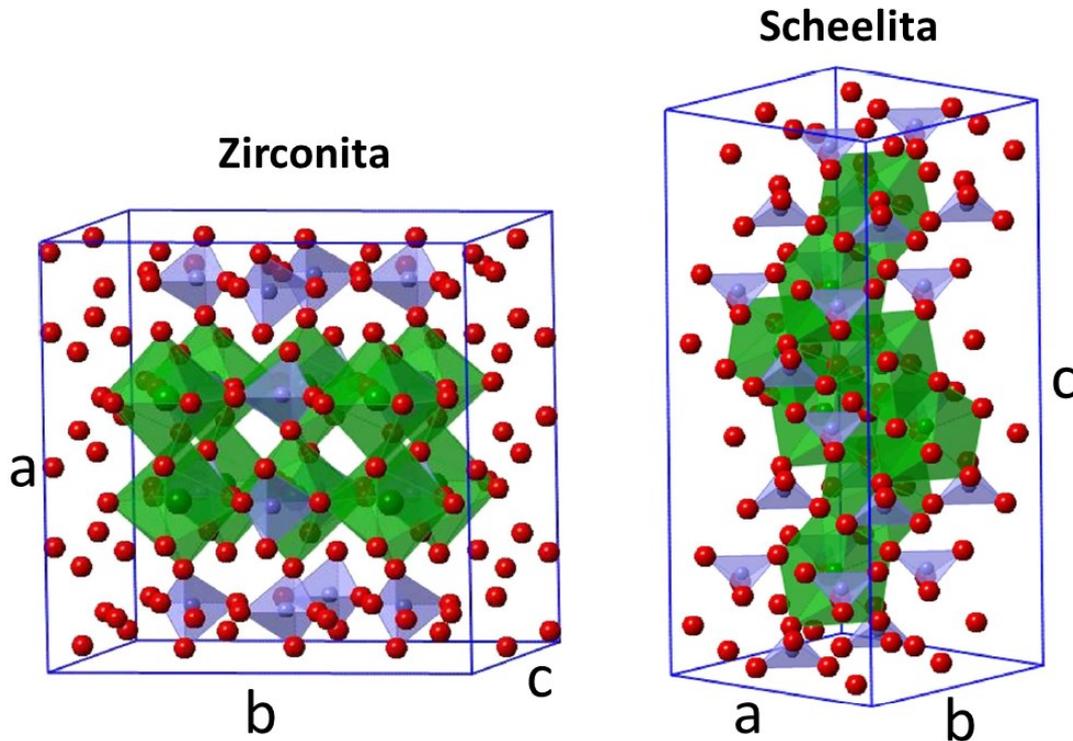


Figura 8: Estrutura do YVO₄ nas fases Zirconita e Scheelita. Adaptada da Ref. [8]

Além dos diversos estudos do YVO₄ dopado e co-dopado para aplicações luminescentes, alguns trabalhos buscam estudar outras propriedades físico-químicas da própria matriz YVO₄, como sua capacidade de adsorver moléculas de água visando a aplicação na produção de H₂, no trabalho de Oshikiri et. al. [50] ou suas constantes elásticas tanto para a estrutura zirconita, preparada por reação de estado-sólido, quanto para estrutura scheelita, preparada sob alta pressão, analisadas por Huang et. al. [8], e capacidade térmica, estudada por Huang et. al. [8], Denisova et. al. [57] e Gavrichev et. al. [58] sob diferentes condições de análise. Além desses estudos, as características estruturais do YVO₄ também já foram estudadas em diversos trabalhos, como os de Wang et. al. [51], Ltaief et. al. [52] e Huang et. al. [8] que identificaram para a estrutura tetragonal do tipo zirconita, de grupo espacial I4₁/amd, do YVO₄ valores próximos para os parâmetros estruturais de rede 'a' (igual a 'b') e 'c' por volta de 7,12Å e 6,29Å respectivamente, mesmo quando sintetizados por rotas diferentes, com volume da célula por volta de 319Å³.

4.2. Európio

Os elementos da tabela periódica que vão do Lantânio (La, número atômico $Z=57$) ao Lutécio (Lu, número atômico $Z=71$) formam o grupo dos metais lantanídeos, nomeado em relação ao 1º elemento desse grupo (La). O Európio é um dos elementos desse grupo, tendo sido descoberto em 1901 por Eugène-Anatole Demarçay e nomeado em homenagem ao continente europeu, tem número atômico $Z=63$ com configuração eletrônica baseada no Xenônio ($[Xe] 4f^7 6s^2$) e tem 2 valências estáveis: $3+$ e $2+$, sendo ambas opticamente ativas [42,49,59]. O íon Eu^{2+} permite transições entre as camadas $4f$ e $5d$, permitidas por regra de Laporte, sendo sensível ao meio químico, levando a emissões em diferentes regiões do espectro de acordo com a matriz na qual está inserida. Já o íon Eu^{3+} , mais estável, tem transições entre os orbitais vazios da camada $4f$, proibidas por regra de Laporte, com as principais emissões na região do laranja e do vermelho levando à uma tonalidade vermelha ou laranja avermelhada [1,9,59–61].

A tonalidade laranja avermelhada ou vermelha do íon Eu^{3+} advém das principais transições de emissão características: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=0-6$; em regiões bem delimitadas a partir de 570 nm sem sobreposição. Dessas transições, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ são pouco intensas e se localizam totalmente na região do infravermelho, enquanto a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é proibida por mais de uma regra de seleção, não aparecendo em muitas matrizes, assim como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, que usualmente aparece mesmo sendo também proibida por mais de uma regra de seleção tendo, por isso, baixa intensidade. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=1,2,4$, são as mais intensas, porém, mudam a ordem de intensidade dependendo da matriz. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é a única transição por dipolo magnético entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ sendo estável quanto ao meio químico e a única que aparece independente da matriz hospedeira do Eu^{3+} [9]. Ela é responsável pela coloração alaranjada do íon Eu^{3+} quando é a transição dominante do sítio do Eu^{3+} ou é a única transição permitida pela simetria do sítio, e costuma ser mais intensa em matrizes com estrutura cristalina centrossimétrica ao redor do íon Eu^{3+} como em algumas matrizes do tipo perovskitas [9,62].

Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, é significativamente influenciada pelo meio químico e se mostra mais intensa em matrizes sem centro de inversão de simetria em torno do íon, como no sítio do Y^{3+} na estrutura zirconita do YVO_4 [4] ou no Y_2O_3 [63], sendo responsável pela típica coloração avermelhada do íon Eu^{3+} quando essa transição é dominante em relação à transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ [9,46]. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, por sua vez, é sensível ao meio químico e pode apresentar maior intensidade, ainda que isso seja menos comum, como em algumas matrizes com simetria D_{4d} promovendo uma emissão vermelha do íon Eu^{3+} [9,64], e usualmente não apresenta dominância quanto à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, como estudado por Sá Ferreira et. al. [64].

Assim, o íon Eu^{3+} se mostra muito útil para diversas aplicações fazendo uso da sua emissão característica, tendo estudos para aplicações em diversas áreas como termometria luminescente, dosimetria, displays, LEDs e W-LEDs, células solares, entre outros [3–5,13,14,54,62,65,66]. Dentre esses, as aplicações mais comuns são em LEDs, dosimetria e células solares. Nascimento et. al. [65] estudaram o $LiSrPO_4$ dopado com Európio e codopado com Térbio sintetizados pela rota sol-gel modificada usando glicose como agente quelante. Eles obtiveram tanto a fase monoclinica quanto a hexagonal do $LiSrPO_4$ transicionando da monoclinica para a hexagonal à medida que a concentração de Európio aumentou. As análises luminescentes mostraram as transições características do íon Eu^{3+} tanto no espectro de excitação quanto no de emissão tanto para a amostra dopada quanto para as codopadas, além de uma transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} , devido à emissão do Tb^{3+} em 380 nm, numa região de transições diretas do Eu^{3+} . Todas as amostras mostraram a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e maior intensidade para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ quando excitadas tanto na região de transferência de carga quanto diretamente na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} , além das transições típicas do íon Tb^{3+} . Assim, o material apresentou emissões em diferentes cores do espectro visível para as amostras com diferentes concentrações de Európio, passando pela cor branca indicando, assim, sua aplicabilidade para uso em LEDs e W-LEDs [65].

Por sua vez, Mentasti et. al. [66] estudaram o Eu^{3+} dopando o YVO_4 , visando aplicação em dosimetria de fibra óptica. Foram sintetizadas amostras nanométricas de $YVO_4:Eu$ pelos métodos de combustão e de coprecipitação comparando ambas as técnicas e tendo obtido fase desejada com ambas, mas única apenas pelo método de combustão e com alta cristalinidade. As análises luminescentes da amostra pura, sintetizada pela rota de combustão e recozida a $1000^\circ C$, apresentaram os picos característicos do íon Eu^{3+} com emissão mais intensa e melhor sinal radioluminescente quando comparada com o $YVO_4:Eu$ comercial, além de apresentarem emissão no vermelho com coordenadas CIE e tempo de vida luminescente muito próximos, indicando sua boa aplicação como cintilador para dosimetria de fibra óptica [66]. Já Wu et. al. [4], estudaram nanopartículas de $YVO_4:Eu$ e $YVO_4:Eu,Bi$ encrustadas por nanopartículas de prata visando aplicação em células solares. As amostras de

YVO₄:Eu e YVO₄:Eu,Bi com diferentes concentrações de Európio e Bismuto foram sintetizadas pela rota sol-gel, obtendo fase zirconita única do YVO₄ para todas as amostras e nanopartículas de prata com diferentes tamanhos foram encrustadas nas amostras de YVO₄:Eu,Bi (YVO₄:Eu,Bi@Ag) por oscilação ultrassônica. As análises luminescentes apresentaram excitação e emissão típicas do íon Eu³⁺ além da banda de transferência de carga do YVO₄, com um alargamento dessa banda até próximo à região do visível advinda da presença do Bismuto. Buscando otimizar as condições de cada componente para um ápice de atividade luminescente, as análises dos espectros também mostraram condições ótimas de concentração de 5% de Európio e 15% de Bismuto, além de 20 nm para o tamanho das nanopartículas de prata encrustadas no material. As análises de degradação das células solares por raios UV sem e com cobertura por YVO₄:Eu,Bi@Ag mostraram menor degradação das células solares para as células cobertas indicando, assim, sua eficiente aplicação para proteção UV de células solares sem perda de desempenho elétrico [4].

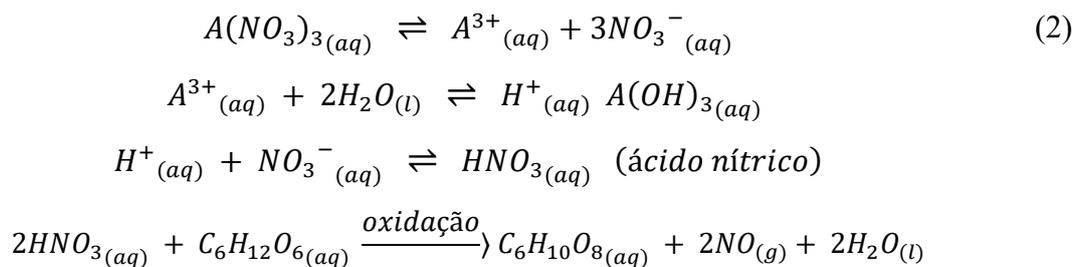
Além desses estudos, também já foram desenvolvidos outros buscando aumentar a emissão do Eu³⁺ por meio de co-dopagem com outros íons lantanídeos, como nos trabalhos de Nascimento et. al. [65], Chen et. al. [67] e Silveira et. al. [68], ou com metais de transição, como nos trabalhos de Wu et.al. [4] e Xia et. al. [69], identificando transferência de energia dos íons co-dopantes para o Európio, atuando como sensibilizadores. O Eu³⁺ também já foi estudado teoricamente, levando ao desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, identificando os parâmetros de Judd-Ofelt: Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 . Eles são relacionados à razão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, respectivamente, e podem ser usados para análise da intensidade das transições radiativas e não radiativas do íon Eu³⁺ [9,70].

4.3. Rota de síntese sol-gel

A rota sol-gel é um método de síntese simples e rápido muito utilizado ao longo dos anos para a síntese de diversos materiais, como o YVO₄, se mostrando eficiente para a síntese dessa matriz dopada com diferentes lantanídeos [30,48,67,71]. Buscando melhorias econômicas e ecológicas da rota sem perda de eficiência e aproveitando suas características como menor tempo de síntese ou temperatura de calcinação comparado com outras rotas, como a rota de estado-sólido e a Pechini, boa homogeneidade e pureza do material sintetizado e bom controle do tamanho das partículas, a rota de síntese sol-gel já foi aplicada com

algumas modificações no processo. Ela já foi usada para a síntese eficiente do YVO₄:Eu, obtendo fase única com diferentes concentrações de Európio e temperaturas de calcinação, como no trabalho de Wiglusz et. al. [48], e ao usar diferentes agentes quelantes como ácido cítrico, estudado por Xia et. al. [69], polietilenoglicol, estudado por Wu et. al. [4] e água de coco, estudado por dos Santos Jr. et. al. [72].

O uso de agentes quelantes ecológicos à base de cadeias carbônicas de grupos carboxílicos visa reduzir a toxicidade da rota ao permitir a substituição dos óxidos precursores por nitratos diluídos em água destilada [22,73]. Entre os diversos agentes ecológicos já aplicados em diversos trabalhos na literatura, a glicose se mostrou como um dos principais sacarídeos aplicáveis devido a sua simplicidade, sendo ela um monossacarídeo, e boa ligação com nitratos ao formar o ácido sacárico quando oxidada pelo ácido nítrico advindo da hidrólise dos nitratos precursores, como sequenciado na Equação 2. O ácido sacárico atua muito bem na aglutinação dos íons hidrolisados promovendo boa homogeneidade do material durante a síntese e maior facilidade na obtenção da fase desejada dos materiais [73]. Dessa forma, a glicose já foi utilizada como agente quelante na rota sol-gel em alguns estudos como no trabalho de Silveira et. al. [68] que obteve fase única cúbica do YAG para as amostras não dopada, dopadas e co-dopadas com diferentes concentrações de Európio e Térbio indicando sua boa aplicabilidade para LEDs e W-LEDs [68], no trabalho de Liu et. al. [74] que estudou os efeitos eletroquímicos dos agentes quelantes nas amostras de Na_{0,9}Ni_{0,45}Mn_{0,55}O₂ sintetizadas pela rota sol-gel usando pré-calcinação e obteve fase única desejada tanto usando glicose quanto usando sacarose como agentes quelantes [74], e no trabalho de Tavares et. al. [30], que obteve fase única para as amostras nanométricas de YVO₄:Er e YVO₄:Er,Nd sob diferentes temperaturas de calcinação sem influência nas propriedades luminescentes quando excitadas por raios X sugerindo possível uso como cintiladores em aplicações médicas [30].



em que: A = Y, Eu; C₆H₁₀O₈ → ácido sacárico; NO → óxido nítrico

A sacarose, um dissacarídeo simples constituído por glicose e frutose ligadas por uma ligação glicosídea, também se apresenta como boa agente quelante na síntese ecológica de materiais já que, ao ser hidrolisada nas suas constituintes glicose e frutose, ela leva à formação do ácido sacárico. Dessa forma, a sacarose também já se mostrou eficiente na síntese de fase única de diferentes materiais como $\text{Na}_{0,9}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,55}\text{O}_2$ [74] e $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ [21] pela rota sol-gel mesmo para as diferentes temperaturas de calcinação do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, assim como Gabal et. al. [73], que estudaram as propriedades elétricas e magnéticas das nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{Zn}$ ao também obterem fase desejada para todas as amostras com diferentes concentrações de Zinco, usando a sacarose como agente quelante na rota de autocombustão. Já para a goma arábica, que é um polissacarídeo sem fórmula definida, advindo da seiva de plantas do gênero *Acacia* e formada por complexos polissacarídeos multifuncionais tendo como base cinco substâncias: galactopiranosose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), ramnopiranosose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$), arabinofuranose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), arabinopiranosose ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) e ácido urônico, misturados com uma pequena parte de outros diversos polissacarídeos [24]; os estudos se concentram nas suas propriedades úteis para a área alimentícia [24,75]. Apesar disso, Abreu et. al. [25] estudaram o aumento do potencial adsorvente das nanopartículas de Chitosan quando produzido pelo método de coacervação com goma arábica para adsorver metais pesados. Já em relação à síntese de materiais pela rota sol-gel, não foram encontrados na literatura trabalhos relatando seu uso como agente quelante, além do trabalho apresentado aqui e já publicado [12].

5. METODOLOGIA

5.1. Síntese das amostras

A rota sol-gel modificada foi escolhida para a síntese e análise das amostras de YVO_4 e $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio usando diferentes sacarídeos como agentes quelantes ecológicos. Assim, foram escolhidos três sacarídeos com diferentes graus de complexidade (mono-, di- e polissacarídeos) baseados na disponibilidade e estudos: a glicose, $C_6H_{12}O_6$ (99,50%, NEON), um monossacarídeo com diversos estudos na literatura [30,68,74,76–78]; a sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (NEON), um dissacarídeo formado pela condensação de uma molécula de glicose e uma de frutose com a liberação de uma molécula de água e que também possui diversos trabalhos na literatura [21,73,74,79,80]; e a goma arábica, (Dinâmica), um polissacarídeo natural complexo extraído da seiva de algumas espécies de plantas do gênero *Acacia* [24] sobre o qual não foram encontrados trabalhos na literatura relatando seu uso como agente quelante na síntese de materiais.

Para a síntese das amostras, foram utilizados 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 Európio pentahidratado $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9%, Sigma-Aldrich), além dos agentes quelantes já citados. Cada amostra foi misturada em 30 ml de água destilada.

Usando a Equação 3 como referência, em que X representa a porcentagem do Európio em decimal ($X = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$), os cálculos das massas usadas de cada precursor para obter o Y, o V e o Eu foram realizados a partir da Equação 4:

$$Y_{1-X}VO_4:Eu_X \quad (3)$$

$$m_{elemento} = N_{mols} * MM_{precursor} * P \quad (4)$$

em que $m_{elemento}$ é a massa do precursor usado para obter o elemento referente, em gramas; N_{mols} é o número de mols, fixo em 0,005mol em todos os cálculos; $MM_{precursor}$ é a massa molar do precursor, em gramas/mol; P é a porcentagem do elemento usado na Equação 3, em decimal ($1-X$ para o Y, 1 para o V e X para o Eu).

Para as massas da glicose e da sacarose, foi usada uma equação similar à Equação 4, mas P foi trocado por F . F representa um fator de proporção molar, que foi baseado em estudos anteriores de Silveira et.al [68,81,82]. Assim, foi determinado $F=2$ para ambos os sacarídeos. Já para a goma arábica, por não ter uma fórmula estequiométrica específica, foi definida uma proporção de massa igual a 2:3 em relação à glicose após ter apresentado melhor resultado de síntese em análise prévia.

Foram produzidos xerogéis de YVO_4 e $YVO_4:Eu$ dopados com 1, 2, 3 e 4 mol% com cada um dos três sacarídeos, totalizando 15 amostras estudadas. Os precursores usados foram pesados em uma balança de precisão de quatro casas decimais. Para a síntese de cada amostra, os precursores pesados foram misturados em 30 ml de água destilada e a mistura foi aquecida a 120°C por 2 horas no agitador magnético com aquecimento, dentro da capela. Após esse processo, as amostras foram calcinadas a 900°C por 2 horas no forno e posteriormente maceradas no almofariz até resultarem no pó estudado, como sequenciado na Figura 9.

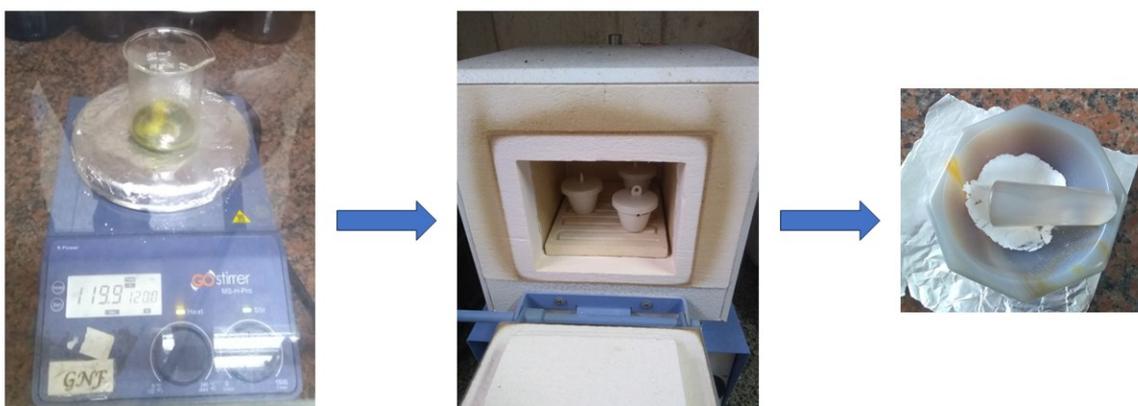


Figura 9: Etapas da síntese das amostras: mistura dos precursores aquecida no agitador magnético dentro da capela; calcinação dos xerogéis no forno; maceração das amostras.

5.2. Medidas de difração de raios X

Com as amostras em pó, após a maceração, visando estudar a estrutura dos materiais sintetizados, verificando a formação de fase única ou de fases secundárias, foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro EMPYREAN SERIES 2 da Panalytical, mostrado na Figura 10, configurado com geometria Bragg-Brentano, equipado com um tubo de cobre com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,5419 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas no

modo de varredura contínua com um intervalo 2θ de 15° a 80° e um passo angular 2θ de $0,013^\circ$, operando com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA. Todas as medidas foram realizadas em temperatura e pressão ambientes no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, no campus Prof. Alberto Carvalho.



Figura 10: Difratorômetro EMPYREAN SERIES 2 usado na medição dos padrões de DRX. Retirada da Ref. [82].

Após as medidas de DRX, os gráficos gerados foram analisados qualitativamente em comparação aos padrões de referência da fase zirconita do YVO_4 da base de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) fornecido por Ltaief et. al. [52], da fase scheelita do YVO_4 do ICSD fornecido por Wang et. al. [51], do $Y_{10}V_2O_{20}$ da base de dados cristalográficos ICDD (International Centre for Diffraction Data) fornecido por Yamaguchi et. al. [83], do Y_2O_3 do ICSD fornecido por Nagarajan e Kumari [84] e do Eu_2O_3 do ICSD fornecido por Kohlmann et. al. [85] para identificação das fases formadas em cada amostra sintetizada. Para algumas amostras, também foi aplicada a técnica de refinamento Rietveld, a partir dos padrões de DRX, que permitiu extrair informações estruturais do material, como os parâmetros de rede ‘a’, ‘b’, ‘c’ e o volume da célula unitária. O refinamento Rietveld foi feito com os padrões de DRX e o arquivo PCR criado usando o programa FullProf. Usando subprogramas do programa FullProf foram extraídos os arquivos de background, a partir dos arquivos dos padrões de DRX de cada amostra analisada, e, em seguida, foram criados os arquivos PCR a partir do CIF do padrão de referência e usando os arquivos de background extraídos para cada amostra.

5.3. Medidas de fotoluminescência

Para estudar as propriedades luminescentes dos fósforos sintetizados, foram realizadas análises fotoluminescentes utilizando um espectrofluorímetro da Jasco Parts Center modelo FP-8600, apresentado na Figura 11, localizado no Laboratório de Química Multiusuário II (CLQM - II) no departamento de química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), na Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos. O espectrofluorímetro foi equipado com uma lâmpada de Xenônio de 150 W padrão de Rhodamine B. Todas as medidas foram realizadas em temperatura e pressão ambientes usando um suporte modelo FPA – 810 com cela adequada para amostra em pó modelo PSH – 002, mostrados na Figura 12.



Figura 11: Espectrofluorímetro modelo FP-8600 usado para realização das medidas de fotoluminescência. E o computador acoplado para visualização e extração dos dados.



Figura 12: Suporte de modelo FPA – 810 e modelo de cela PSH – 002 para amostra em pó.

As medidas foram realizadas no modo de varredura tanto para excitação quanto para emissão sob baixa sensibilidade com passo de 1 nm e velocidade de 100 nm/s. Foram realizadas medidas de tempo de vida luminescente, sob baixa sensibilidade, feitas com intervalo de 0,05 ms, tempo de delay de 1 ms e período de corte de 25 ms.

Com a informação do espectrofluorímetro, os dados foram enviados automaticamente para o software user-friendly Spectra Manager™ II no computador acoplado, mostrado na Figura 11, em que foram visualizados, selecionados e extraídos os dados de excitação, emissão e tempo de vida fotoluminescentes, que foram plotados e analisados em programas externos específicos. A partir dos dados dos espectros de emissão, ainda no software Spectra Manager™ II, foram plotados os diagramas de cromaticidade dos fósforos $YVO_4:Eu$.

Para corroborar as análises dos espectros fotoluminescentes, também foram realizadas medidas no espectrofluorímetro HORIBA modelo FluoroMax-Plus-C, localizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais no Centro Multidisciplinar de Bom Jesus da Lapa (CMBJL), na Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB). Esse espectrofluorímetro foi equipado com uma lâmpada de xenônio livre de ozônio e foi usado um passo de 0,5 nm. As medidas foram realizadas em temperatura e pressão ambientes, utilizando um suporte de amostra sólida projetada para visualizar a fluorescência da face frontal de filmes finos e pós.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise estrutural

Visando estudar as características estruturais das amostras sintetizadas, elas foram agrupadas entre as amostras de YVO_4 e as amostras de $YVO_4:Eu$. Para as amostras de YVO_4 foram realizadas e analisadas medidas dos padrões de DRX, seguidas de análise dos parâmetros estruturais por meio do refinamento Rietveld, e foi estimado o tamanho médio do cristalito por meio da equação de Scherrer, estudando a influência dos sacarídeos. Para as amostras de $YVO_4:Eu$, também foram realizadas e analisadas medidas de DRX e os tamanhos médios de cristalito foram estimados pela equação de Scherrer. Eles foram comparados entre as diferentes concentrações de Európio em cada grupo de sacarídeo e entre os grupos de sacarídeos, considerando a média dos tamanhos calculados entre as concentrações do dopante.

6.1.1. Medidas de DRX das amostras de YVO_4

Na Figura 13, são apresentados os padrões de DRX, obtidos em temperatura e pressão ambientes, das amostras de YVO_4 sintetizadas com glicose (GL), sacarose (SA) e goma arábica (GA) calcinadas a 900°C por 2 horas. As amostras sintetizadas com glicose e sacarose apresentaram fase única quando comparadas com o padrão do YVO_4 tetragonal de fase zirconita fornecido por Ltaief et. al. [52]. A amostra sintetizada com goma arábica exibiu formação da fase principal YVO_4 desejada, mas não de forma única, pois foi observada a existência de fase secundária de $Y_{10}V_2O_{20}$ monoclinica, com o padrão fornecido por Yamaguchi et.al. [83]. Essa fase secundária apresentou picos em $28,51^\circ$, $29,28^\circ$, $30,41^\circ$, $46,78^\circ$, $47,77^\circ$ e $49,29^\circ$, além de um suave alargamento na base do pico centrado em $33,50^\circ$ devido à sobreposição dos picos referentes ao YVO_4 e ao $Y_{10}V_2O_{20}$ nessa posição.

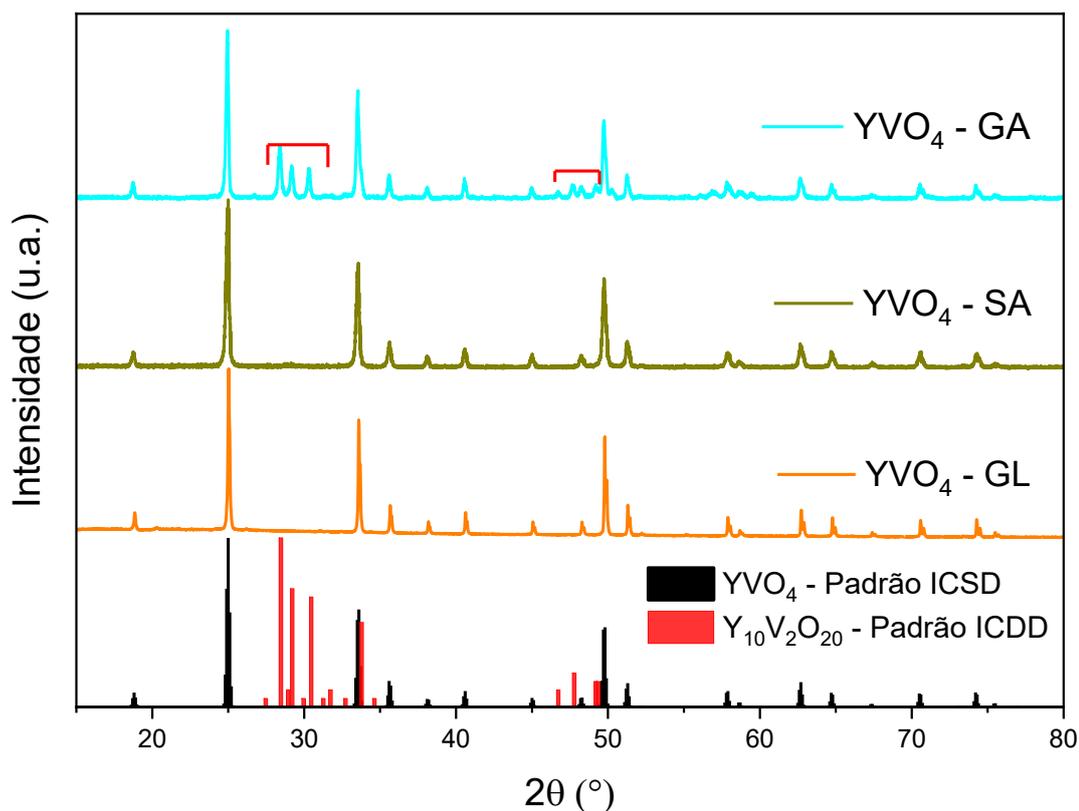


Figura 13: Padrões de DRX das amostras de YVO_4 sintetizadas com glicose, sacarose e goma arábica calcinados a 900°C por 2 horas.

6.1.2. Refinamento Rietveld das amostras de YVO_4

A Figura 14 apresenta os gráficos do refinamento Rietveld para as amostras de YVO_4 sintetizadas com glicose e com sacarose, que apresentaram fase única. Nela, são mostrados para ambas as amostras o respectivo padrão de DRX experimental, em preto (apresentado na Figura 13), o padrão teórico calculado no refinamento, em vermelho, a diferença entre a medida experimental e o padrão teórico calculado, em azul, e a posição dos picos do padrão de referência do YVO_4 fornecido por Ltaief et. al. [52]. Nessa Figura, foi possível perceber grande concordância entre os dados experimentais e teóricos, confirmando a formação de fase única do YVO_4 , como desejado, assim como a análise dos padrões de DRX indicaram.

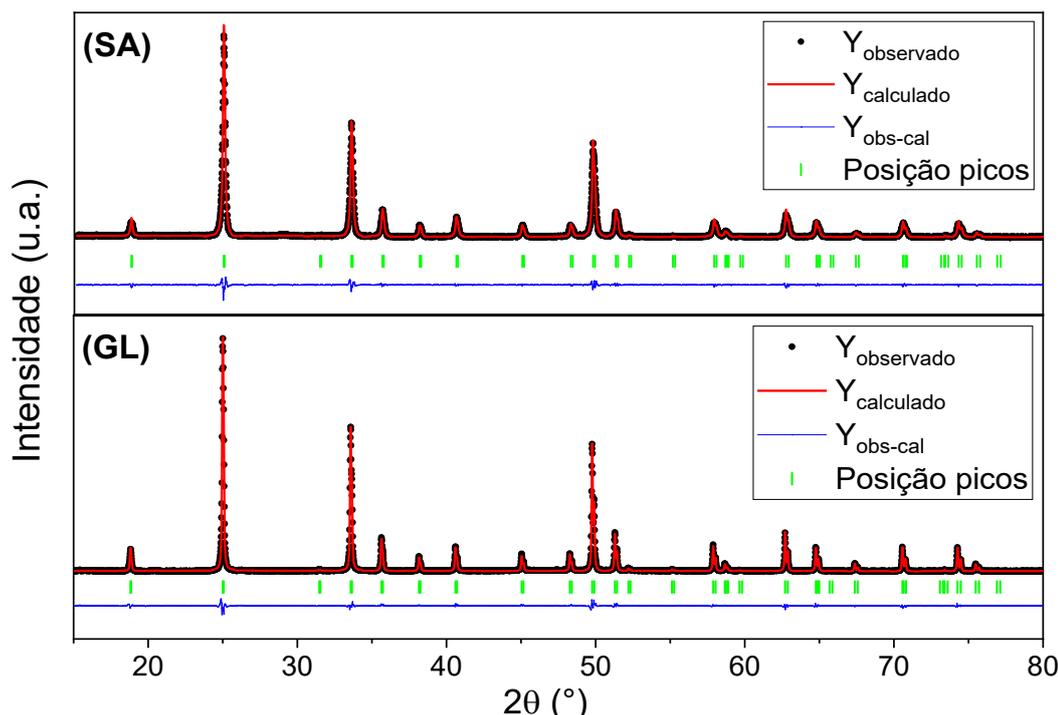


Figura 14: Refinamento Rietveld das amostras de YVO₄ sintetizadas com glicose e com sacarose.

O refinamento Rietveld é um método de refinamento estrutural criado por H. M. Rietveld na década de 1960 que se utiliza do padrão de DRX ou do padrão de difração de nêutrons da amostra estudada para obter informações da estrutura do material. Assim, depende fortemente da qualidade do padrão feito e do domínio dos procedimentos no programa escolhido [86]. Devido a sua alta eficiência, esse método é comumente usado na área da cristalografia. Ele se utiliza de cálculos teóricos e ajustes matemáticos de diversos parâmetros para sobrepor os dados experimentais com o padrão teórico calculado, minimizando a diferença pelo método de mínimos quadrados. Alguns dados estruturais importantes que podem ser extraídos por esse método são o grupo espacial, os parâmetros de rede, o volume da célula unitária, a deformação do cristalito, a estimativa do tamanho médio do cristalito e a proporção entre as fases presentes. Para validação dos dados extraídos, o fator de ajuste χ^2 , fator de qualidade do ajuste teórico sobre os dados do padrão, cujo valor ideal é 1, foi tomado como referência [87,88]. No presente trabalho, foi possível refinar as amostras de YVO₄ sintetizadas com glicose e com sacarose, obtendo valores adequados de χ^2 , corroborando a estrutura cristalina tetragonal do tipo Zirconita com grupo espacial I4₁/amd esperado pela referência do YVO₄ usada [52]. As informações dos parâmetros de rede ‘a’ (igual a ‘b’) e ‘c’, além do volume da célula unitária foram extraídas e são apresentadas na Tabela 1, junto com os valores de χ^2 .

Tabela 1: Dados estruturais das amostras de YVO₄ extraídos do refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas com glicose e com sacarose.

Sacarídeo	a=b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	χ^2
Glicose	$7,11890 \pm 1.10^{-5}$	$6,28934 \pm 1.10^{-5}$	$318,735 \pm 0,001$	1,89
Sacarose	$7,11297 \pm 3.10^{-5}$	$6,28798 \pm 5.10^{-5}$	$318,137 \pm 0,003$	1,33
YVO ₄ [52]	$7,1185 \pm 2.10^{-4}$	$6,2895 \pm 2.10^{-4}$	$318,71 \pm 0,02$	—

Pelos dados apresentados na Tabela 1, foi observado que ambas as amostras têm tanto os parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ quanto o volume da célula unitária muito próximos aos dados do YVO₄ referência [52], especialmente os da amostra sintetizada com glicose, com alta confiabilidade, tendo χ^2 abaixo de 2 para ambas as amostras. Os dados da amostra sintetizada com glicose foram bem próximos aos da referência, apenas um pouco maiores, com o parâmetro de rede ‘c’ dentro do intervalo de incerteza e diferença menor que 0,006% para o parâmetro ‘a’ e menor que 0,008% para o volume da célula unitária. Já os dados da amostra sintetizada com sacarose apresentaram uma célula unitária sutilmente menor que o YVO₄ de referência. As diferenças observadas em relação à referência também foram pequenas, no entanto, os dados mostraram diferenças maiores que as da amostra sintetizada com glicose, próximas a 0,08%, 0,025% e 0,18% para os parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ e o volume da célula unitária, respectivamente. Dessa forma, corroborando a boa aplicabilidade desses sacarídeos como agentes quelantes ecológicos na síntese do YVO₄ pela rota sol-gel modificada, reproduzindo, com grande similaridade, a estrutura com os parâmetros esperados.

6.1.3. Estimativa do tamanho médio do cristalito para as amostras de YVO₄

A partir dos dados de DRX é possível estimar o tamanho médio do cristalito da amostra analisada usando a equação de Scherrer. Essa equação foi desenvolvida por Paul Hermann Scherrer por volta de 1918 e relaciona de forma inversamente proporcional a largura a meia altura do pico de difração do padrão de DRX da amostra com o tamanho do cristalito dessa amostra por meio da relação mostrada na Equação 5. O cristalito é formado por um aglomerado de células unitárias, sendo o grão, ou partícula, básico que forma um sólido cristalino. A célula unitária é a unidade básica da estrutura cristalina repetida ao longo do

material e representa a organização dos átomos ao longo do sólido. Apesar da boa aplicabilidade, a equação de Scherrer é válida apenas para partículas nanométricas, não sendo aplicável para partículas maiores que 100 nm [89,90]. No presente estudo, o tamanho médio do cristalito (T_c) calculado foi obtido com a média entre os tamanhos calculados para os três picos mais intensos do padrão de DRX. Na equação de Scherrer, mostrada na Equação 5, T_c é o tamanho médio estimado do cristalito; k é uma constante que depende da forma das partículas, sendo usualmente considerada 0,9 para partículas aproximadamente esféricas; λ é o comprimento de onda do raio X utilizado; θ é o ângulo do pico de difração utilizado; e β é a largura a meia altura do ângulo θ . No entanto, para correção instrumental dos dados experimentais, β deve ser calculado a partir da relação mostrada na segunda linha da equação entre o β experimental, que é a largura a meia altura do padrão de DRX da amostra analisada, e o β instrumental, relacionado ao equipamento usado. O β instrumental é calculado usando os parâmetros u, v, w a partir dos dados de uma amostra de referência (comumente o óxido de Silício) por meio da relação mostrada na última linha da equação [89,90].

$$T_c = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (5)$$

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2}$$

$$\beta_{inst} = \sqrt{u * \tan^2(\theta) + v * \tan(\theta) + w}$$

Dessa forma, foram obtidos os T_c das amostras de YVO_4 com os três sacarídeos, iguais a 60 nm, 47 nm e 53 nm para as amostras sintetizadas com glicose, sacarose e goma arábica, respectivamente. Isso indica que todas as amostras de YVO_4 são nanométricas, como desejado. A diferença entre os tamanhos médios é pequena e regular, diminuindo de forma linear se considerada a ordem glicose \rightarrow goma arábica \rightarrow sacarose, diferente do crescimento de complexidade do sacarídeo. Isso sugere que a glicose promove maior aglomeração das células unitárias formando um cristalito maior, enquanto a sacarose permite formação de um menor cristalito sendo necessárias menos células unitárias para sua formação. Assim, os dados sugerem não haver uma relação direta entre o grau de complexidade do sacarídeo usado como agente quelante e o tamanho médio do cristalito de YVO_4 que ele promove.

6.1.4. Medidas de DRX das amostras de YVO₄:Eu

A Figura 15 apresenta os padrões de DRX, obtidos em temperatura e pressão ambientes, das amostras de YVO₄:Eu com diferentes concentrações de Európio (1%, 2%, 3% e 4%) sintetizadas usando glicose, aquecidas a 120°C por 2 horas e calcinadas a 900°C por 2 horas. Comparando as amostras com o padrão da fase zirconita do YVO₄ fornecido por Ltaief et.al. [52], foi observado que todas as amostras formaram fase cristalina única, assim como a amostra de YVO₄ sintetizada com glicose. Assim, é possível considerar as condições de síntese usadas como ideais aplicando a glicose como agente quelante ecológico para a síntese do YVO₄:Eu com grande possibilidade de incorporação do Európio no sítio do Ítrio, aproveitando a facilidade da dopagem por substituir um íon terra rara com sítio único por outro íon terra rara com raio iônico próximo (Y³⁺: 1,019 Å; Eu³⁺: 1,066 Å) [6].

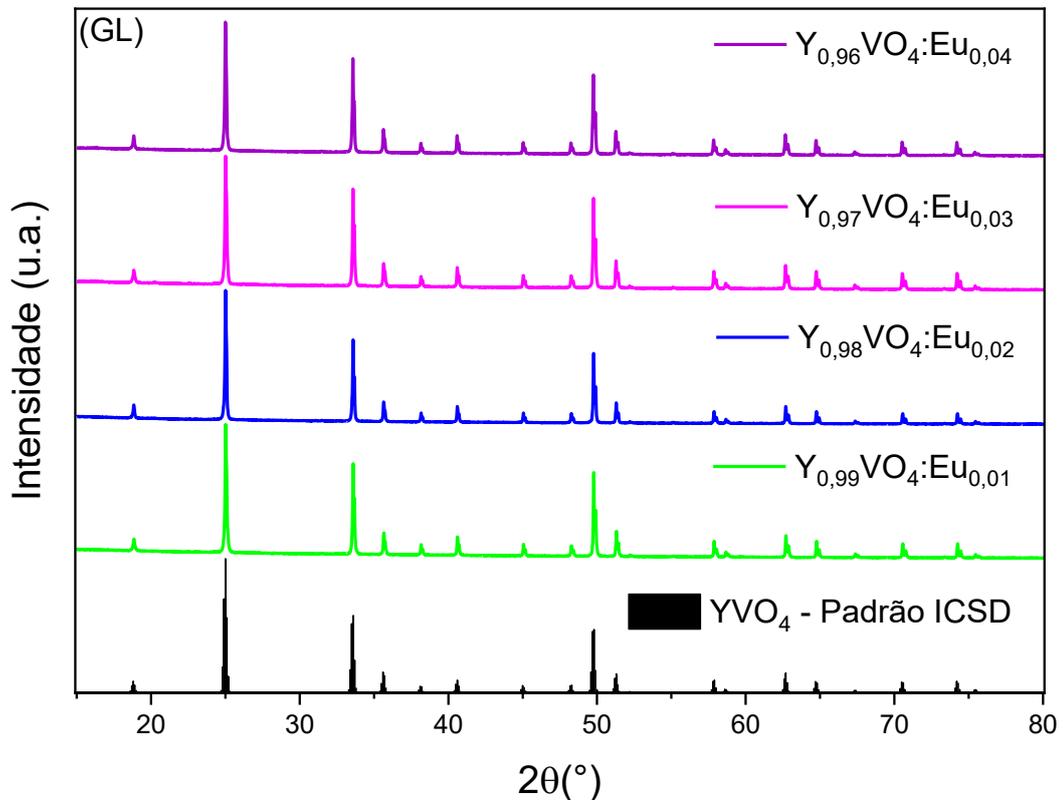


Figura 15: Padrões de DRX das amostras de Y_{1-x}VO₄:Eu_x com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com glicose e calcinadas a 900°C por 2 horas.

Dessa forma, o uso da glicose como agente quelante na rota sol-gel modificada para a síntese do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ se mostra eficiente. Ela pode prevenir a mobilidade dos cátions após ser oxidada pelo ácido nítrico, advindo dos nitratos usados como precursores, e formar ácido sacárico, atuando na aglutinação dos íons hidrolisados, estabilizando a estequiometria durante a síntese e reduzindo, assim, a possível formação de fase espúria [73,91].

A Figura 16 apresenta os padrões de DRX, obtidos em temperatura e pressão ambientes, das amostras de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ com diferentes concentrações de Európio (1% a 4%) sintetizadas com sacarose, aquecidas a 120°C por 2 horas e calcinadas a 900°C por 2 horas. Os padrões de DRX das amostras foram comparados com os padrões de referência da fase zirconita do YVO_4 fornecido por Ltaief et. al. [52] e do Y_2O_3 cúbico fornecido por Nagarajan e Kumari [84], em (a). Na região ampliada de 27° a 31° , os dados experimentais também foram comparados com o padrão do YVO_4 com fase scheelita, fornecido por Wang et. al. [51], e do Eu_2O_3 cúbico fornecido por Kohlmann et. al. [85], em (b).

Todas as amostras apresentaram formação do material desejado de YVO_4 , porém apenas a amostra com 1% de Európio formou fase única. Foi observada pequena proporção de fase espúria de Y_2O_3 nas amostras com 2%, 3% e 4% de Európio, identificada por um único pico localizado em $29,12^\circ$. Não foi mostrada uma relação direta entre a proporção de fase espúria presente e a concentração do dopante, tendo presença maior do Y_2O_3 para 2% de Európio e menor para 3%. Essa fase espúria pode ser formada devido à condição de síntese ser adequada, mas não ideal para a sacarose como agente quelante, permitindo formação de fase espúria estável como o óxido de Ítrio.

Apesar disso, não houve formação de fase espúria ligada ao dopante, como mostrado na Figura 16 (b), quando comparado com o padrão ICSD do Eu_2O_3 [85], indicando grande possibilidade de incorporação do Európio no sítio do Ítrio. Também não foi observada presença de fase espúria do tipo scheelita do YVO_4 , como esperado já que as amostras foram sintetizadas sob pressão ambiente, ao comparar com o padrão fornecido por Wang et. al. [51]. Apesar da presença das fases espúrias, a sacarose se mostrou aplicável como agente quelante na síntese do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, promovendo a incorporação do Európio no sítio do Ítrio, atuando após sua quebra nas constituintes glicose e frutose, quando em meio aquoso, que possuem mesma fórmula estrutural e fornecem mesma quantidade de grupos OH interagentes [73].

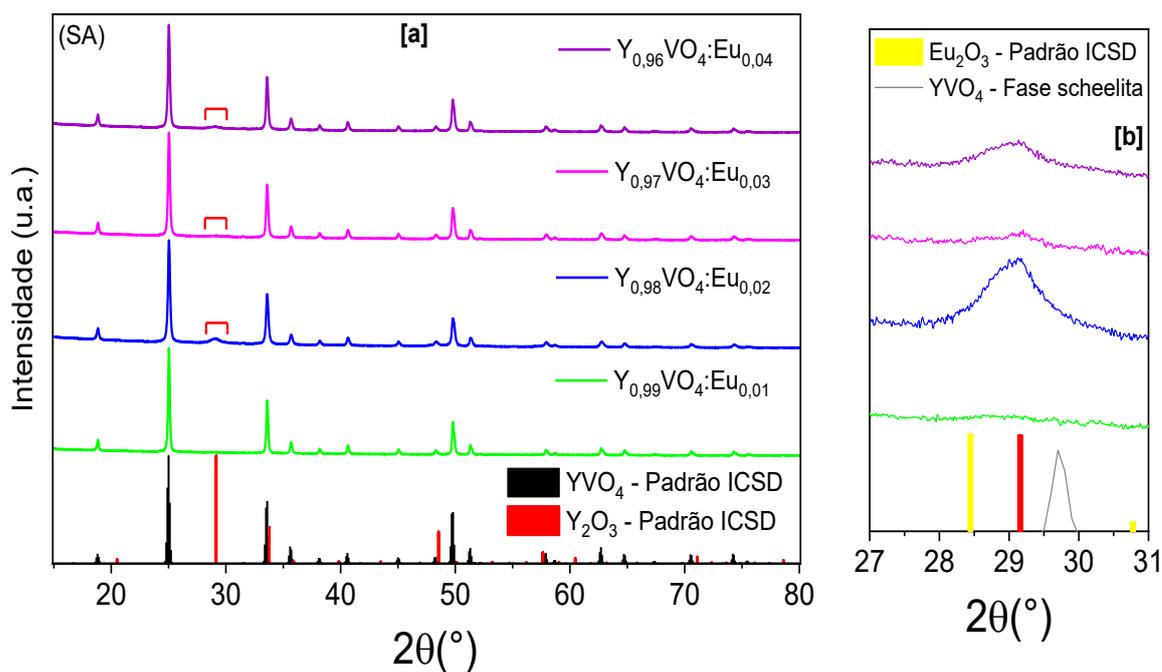


Figura 16: Padrões de DRX das amostras de $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com sacarose e calcinadas a $900^\circ C$ por 2 horas, em (a), e a região ampliada de presença da fase secundária, em (b).

A Figura 17 apresenta os padrões de DRX, obtidos em temperatura e pressão ambientes, das amostras de $YVO_4:Eu$ a diferentes concentrações de Európio (1% a 4%) sintetizadas com goma arábica em proporção de 2:3 com a glicose, aquecidas a $120^\circ C$ por 2 horas e calcinadas a $900^\circ C$ por 2 horas. Os padrões de DRX das amostras foram comparados com os padrões de referência da fase zirconita do YVO_4 fornecido por Ltaief et. al. [52] e do $Y_{10}V_2O_{20}$ fornecido por Yamaguchi et. al. [83]. Foi observada, em todas as amostras, uma pequena proporção de fase espúria de $Y_{10}V_2O_{20}$, com proporção reduzida em comparação com a amostra de YVO_4 , indicando maior estabilidade para a formação do YVO_4 .

Como todas as amostras de $YVO_4:Eu$ foram sintetizadas sob as mesmas condições, essa redução da fase secundária possivelmente está relacionada à presença do Európio, que pode reduzir levemente a mobilidade dos íons durante a síntese por ter maior raio iônico em relação ao Ítrio [6]. Essa presença, ainda que pequena, sugere ser suficiente para provocar a redução apresentada, já que não se relaciona diretamente com a concentração de Európio, tendo maior proporção de fase espúria para a amostra com 3% de Európio, diferente do que foi observado para a fase espúria de Y_2O_3 das amostras sintetizadas com sacarose. Apesar de apresentar fase espúria do $Y_{10}V_2O_{20}$ em todos os fósforos, não houve presença de fase espúria ligada ao dopante, assim como nos fósforos sintetizados com sacarose, indicando grande

possibilidade de incorporação do Európio no sítio do Ítrio em todos os fósforos independente do sacarídeo usado. Dessa forma, os três sacarídeos se apresentam como soluções aplicáveis para a síntese ecológica do fósforo $YVO_4:Eu$ usando a rota sol-gel modificada.

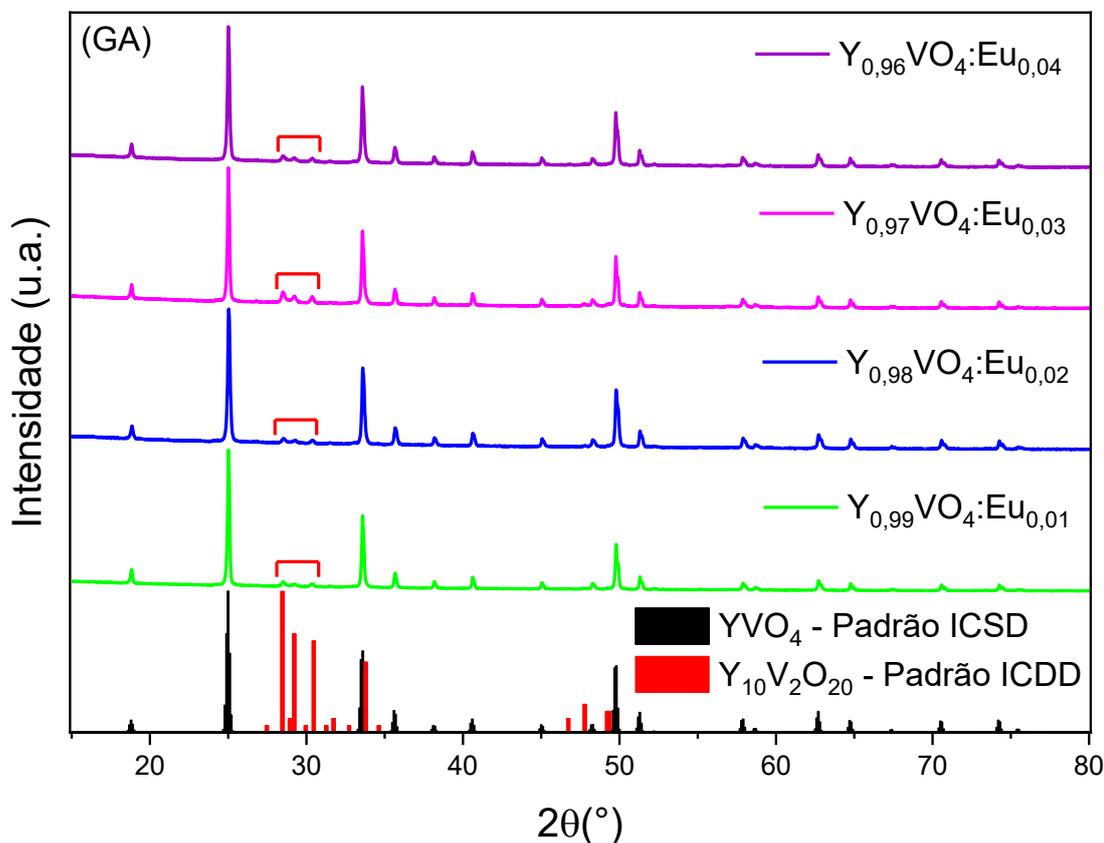


Figura 17: Padrões de DRX das amostras de $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com goma arábica e calcinadas a $900^{\circ}C$ por 2 horas.

A Figura 18 apresenta a região de 27° a 31° sobrepondo os padrões de DRX dos fósforos $YVO_4:Eu$ sintetizados com goma arábica, extraídos dos padrões normalizados, apresentados na Figura 17. Foi possível observar que a amostra com maior fase espúria foi a amostra com 3% de Európio, seguida pelas amostras com 4%, 1% e 2%, respectivamente, com intensidades muito próximas, o que indica proporção de fase espúria muito similar para essas três concentrações. Essa comparação também sugere haver cerca de duas vezes mais proporção de fase espúria para a amostra com 3% de Európio em comparação com as outras concentrações do dopante. Por ser uma proporção pequena da mesma fase espúria sob as mesmas condições de síntese, a goma arábica parece fornecer condições similares para a formação dessa fase espúria para todas as amostras, mas sem forte estabilidade. Assim, ela pode proporcionar formação de mais (ou menos) fase espúria sem uma clara distinção da

amostra, como visto para a amostra com 3% de Európio que não se mostrou particularmente diferente no grupo da glicose ou da sacarose. Essa possível instabilidade nas condições pode advir da composição química irregular e sem padrão definido da goma arábica.

Desse modo, essa instabilidade da formação da fase espúria demanda estudos mais aprofundados, futuramente, para a aplicação da goma arábica buscando eliminar a fase espúria e garantir a reprodutibilidade da amostra de forma pura pela rota sol-gel modificada.

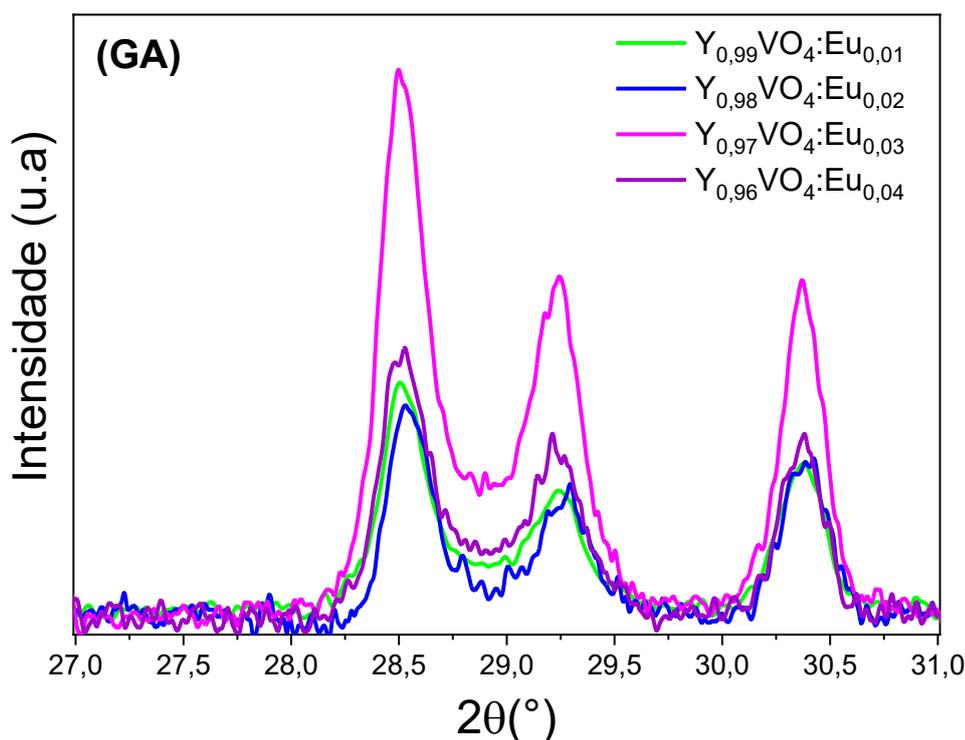


Figura 18: Região limitada do gráfico dos padrões de DRX sobrepostos das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com goma arábica.

Hwang e Kim [92] relataram um resultado similar da formação de fase espúria ao sintetizarem amostras de $YTaO_4:Eu$. Eles relataram a presença de fase espúria do $Y_{10}Ta_4O_{25}$, formada pela combinação de $5Y_2O_3$ com $2Ta_2O_5$, ao sintetizarem amostras de $YTaO_4:Eu$ pelo método de reação de estado sólido calcinadas a partir de $1000^{\circ}C$ durante 12 horas. Essa fase espúria aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, mas não esteve presente na amostra calcinada a $1000^{\circ}C$. Em contrapartida, o estudo também mostrou uma redução dessa fase espúria com o aumento do $LiCl$ usado como fluxo no processo de síntese quando as amostras foram calcinadas a $1300^{\circ}C$ [92]. Isso pode indicar que uma maior temperatura favoreça a formação dessa fase espúria, mas que até $1000^{\circ}C$ seja possível obter o material

sem essa fase espúria e que a maior presença de um material auxiliar como intermediário no processo de síntese possa favorecer a redução dessa fase espúria. Esse indício também foi percebido em análises prévias da síntese do $YVO_4:Eu$ com goma arábica como agente quelante. Entretanto, por não apresentar resultados conclusivos nem melhora significativa da síntese do material, as condições de síntese no presente trabalho foram selecionadas por estarem entre as que apresentaram melhores resultados e poderem ser diretamente relacionadas com as mesmas condições já usadas para a síntese com glicose e com sacarose. No entanto, esses resultados abriram margem para futuros estudos visando a síntese do YVO_4 com fase única usando a goma arábica como agente quelante na rota sol-gel modificada.

6.1.5. Estimativa do tamanho médio do cristalito para as amostras de $YVO_4:Eu$

O tamanho médio do cristalito também foi estimado para todos os fósforos $YVO_4:Eu$, calculando por meio da equação de Scherrer, com os dados apresentados na Tabela 2. Nela, é possível ver que os tamanhos são próximos entre si, com pequena diferença quanto à média dos tamanhos calculados em cada grupo dos sacarídeos. O grupo da glicose não apresentou relação direta entre o aumento da concentração de Európio e a estimativa do tamanho médio do cristalito, com estimativa maior para a amostra com 2% de Európio enquanto o grupo da sacarose e da goma arábica mostraram estimativa maior para a amostra com 1% de Európio.

Para o grupo da glicose, a estimativa aumentou para a amostra com 2% de Európio, reduziu drasticamente em seguida para a amostra com 3% e voltou ao mesmo valor inicial para a amostra com 4%, apresentando média de estimativa igual a 66 nm em relação à porcentagem de Európio, com diferença à média de apenas 4 nm. Já os grupos da sacarose e da goma arábica apresentaram mesma tendência, reduzindo o tamanho do cristalito com o aumento da concentração de Európio. Em ambos os grupos, a amostra com 2% de Európio se mostrou discrepante ao apresentar a menor estimativa, reduzindo mais que o esperado. Para o grupo da sacarose, foi observada uma possível relação entre o tamanho do cristalito e a proporção de fase espúria do Y_2O_3 com uma redução da estimativa com o aumento da proporção da fase espúria. Isso sugere que o Y_2O_3 pode promover uma menor aglomeração das células unitárias para a formação do cristalito. A média dos tamanhos do cristalito das amostras dopadas no grupo da sacarose foi igual a 41 nm e apresentou uma diferença máxima de 7 nm entre as diferentes dopagens de Európio. Já para o grupo da goma arábica, a mesma

relação com a fase espúria não pôde ser deduzida, já que as amostras com 1%, 2% e 4% de Európio, que apresentaram proporção muito próxima da fase espúria, não apresentaram a proximidade esperada para os tamanhos do cristalito. Além disso, a amostra com 3% de Európio não mostrou estimativa destoante, nem maior estimativa nem menor, mas apresentou tamanho intermediário do cristalito entre as amostras dopadas. Apesar disso, o grupo da goma arábica seguiu a mesma tendência observada nos outros grupos, com a média das estimativas entre as amostras dopadas igual a 51,75 nm, e diferenças da média menores que 6 nm. Essas médias também são próximas aos tamanhos das amostras de YVO_4 (sem dopante), indicando que a dopagem influencia pouco o tamanho do cristalito e não o modifica de forma significativa, apresentando tamanhos próximos à média das estimativas nos três grupos.

As estimativas calculadas se mostraram intermediárias em relação a outros trabalhos na literatura. Os tamanhos estimados no presente trabalho se mostraram maiores que os relatados por Wangkhem et. al. [54], que sintetizaram o $YVO_4:Eu$ por rota química com tamanhos entre 5 nm e 16 nm, e por Ningombam et. al. [93], que sintetizaram o $YVO_4:Eu$ com 5% de Európio pela rota hidrotermal com tamanho por volta de 27 nm. Já para amostras sintetizadas utilizando a rota sol-gel, os tamanhos estimados se mostraram menores que os relatados no estudo de Wu et. al. [4] para amostras de $YVO_4:Eu,Bi$, com tamanhos maiores que 100 nm, e os relatados por Tavares et. al. [30] para amostras de $YVO_4:Er$ e de $YVO_4:Er,Nd$, entre 88 nm e 114 nm, que também foram sintetizados utilizando glicose como agente quelante na rota sol-gel modificada. Assim, ainda que as estimativas não tenham apresentado os menores tamanhos para amostras de $YVO_4:Eu$ já estudadas na literatura, elas apresentaram menores resultados quando usando a rota sol-gel modificada, indicando menor aglomeração que a esperada para a rota advinda da influência dos sacarídeos usados [4].

Tabela 2: Estimativa do tamanho médio do cristalito das amostras de $YVO_4:Eu$ calculados por meio da equação de Scherrer.

Concentração de Európio (%)	Estimativa do tamanho médio do cristalito (nm)		
	Glicose	Sacarose	Goma arábica
1	66	48	56
2	70	35	46
3	62	41	54
4	66	40	51

A Figura 19 apresenta o gráfico com as estimativas do tamanho médio do cristalito para todas as amostras sintetizadas. O gráfico mostra de forma mais perceptível a diferença entre os tamanhos médios estimados para cada grupo dos sacarídeos usados, com um modelo espelhado entre o grupo da glicose e os grupos da sacarose e da goma arábica, que se mostraram similares entre si. Considerando os fósforos sintetizados, os três grupos apresentaram certa tendência oscilatória semelhante em torno de um valor médio diferente para cada grupo, sendo maior para o grupo da glicose e menor para o da sacarose. Além disso, os tamanhos das amostras de YVO_4 se mostraram próximos a essas médias, em especial para o grupo da goma arábica.

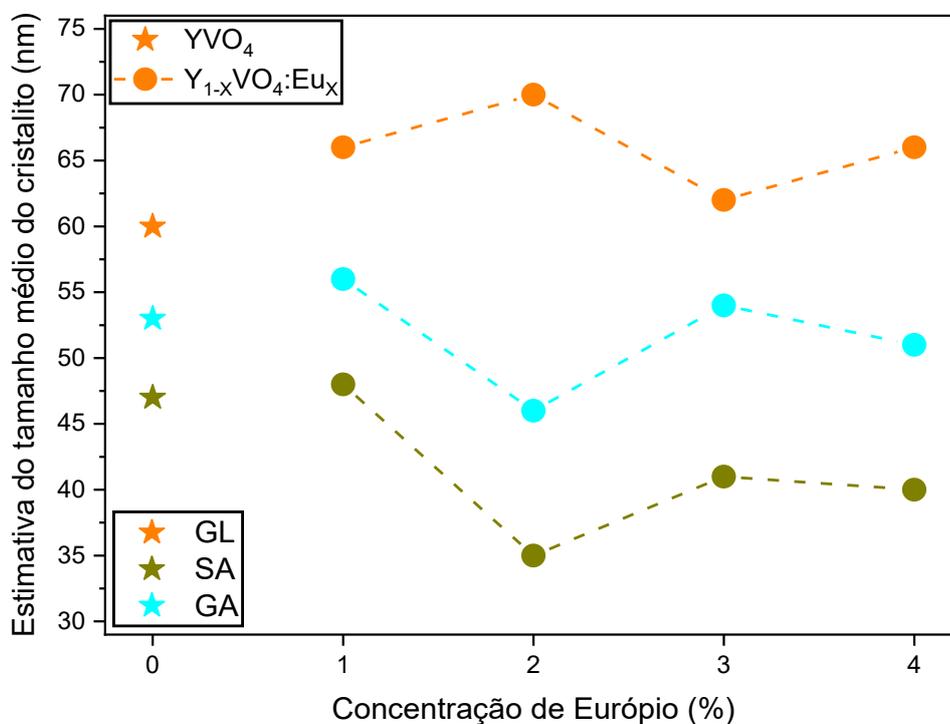


Figura 19: Estimativa do tamanho do cristalito para todas as amostras sintetizadas.

Quanto à presença do Európio nessa matriz, é possível perceber que a glicose promove um aumento estimado do tamanho médio do cristalito a partir da dopagem do Európio, tendo maiores estimativas para todas as amostras dopadas que a do tamanho da amostra de YVO_4 . Já a sacarose e a goma arábica não apresentam essa diferença clara, apresentando estimativa intermediária para a amostra de YVO_4 em relação às amostras de $YVO_4:Eu$, tendo valor menor para a amostra de YVO_4 que para a amostra com 1% de Európio para ambos os sacarídeos e menor quanto à amostra com 3% de Európio para o grupo da goma arábica.

Apesar de não seguirem uma relação direta com a concentração de Európio, na Figura 19 foi possível notar que as amostras de $YVO_4:Eu$ seguiram a mesma ordem da estimativa do tamanho do cristalito em relação ao sacarídeo que a vista para as amostras de YVO_4 , com maior tamanho do cristalito para o grupo da glicose e menor tamanho para o da sacarose. Isso reforça a dedução de que a sacarose promove menor aglomeração de células unitárias ao formar o cristalito enquanto a glicose promove maior aglomeração, considerando os sacarídeos estudados.

6.2. Análise fotoluminescente

Visando estudar as propriedades luminescentes das amostras de $YVO_4:Eu$, foram realizadas e analisadas medidas de excitação e emissão luminescentes. Dos espectros de emissão foram extraídos os dados para o gráfico comparativo do fator assimétrico. Também foram realizadas medidas de tempo de vida luminescente, que foram analisadas por meio do ajuste exponencial dos seus gráficos. Visando confirmar a coloração emitida pelos fósforos sintetizados, foram feitos diagramas de cromaticidade, extraindo os dados dos espectros de emissão luminescente. As análises foram feitas agrupando as amostras quanto aos três sacarídeos usados comparando as diferentes concentrações do dopante dentro de cada grupo e comparando, de forma geral, os grupos dos sacarídeos.

6.2.1. Excitação fotoluminescente

A Figura 20 apresenta o espectro de excitação das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio (0%, 1%, 2%, 3% e 4%), sintetizadas usando glicose, monitoradas com comprimento de onda de emissão em 621 nm, referente ao pico de intensidade da transição mais intensa de emissão ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Todas as análises de excitação luminescente foram feitas em temperatura e pressão ambientes.

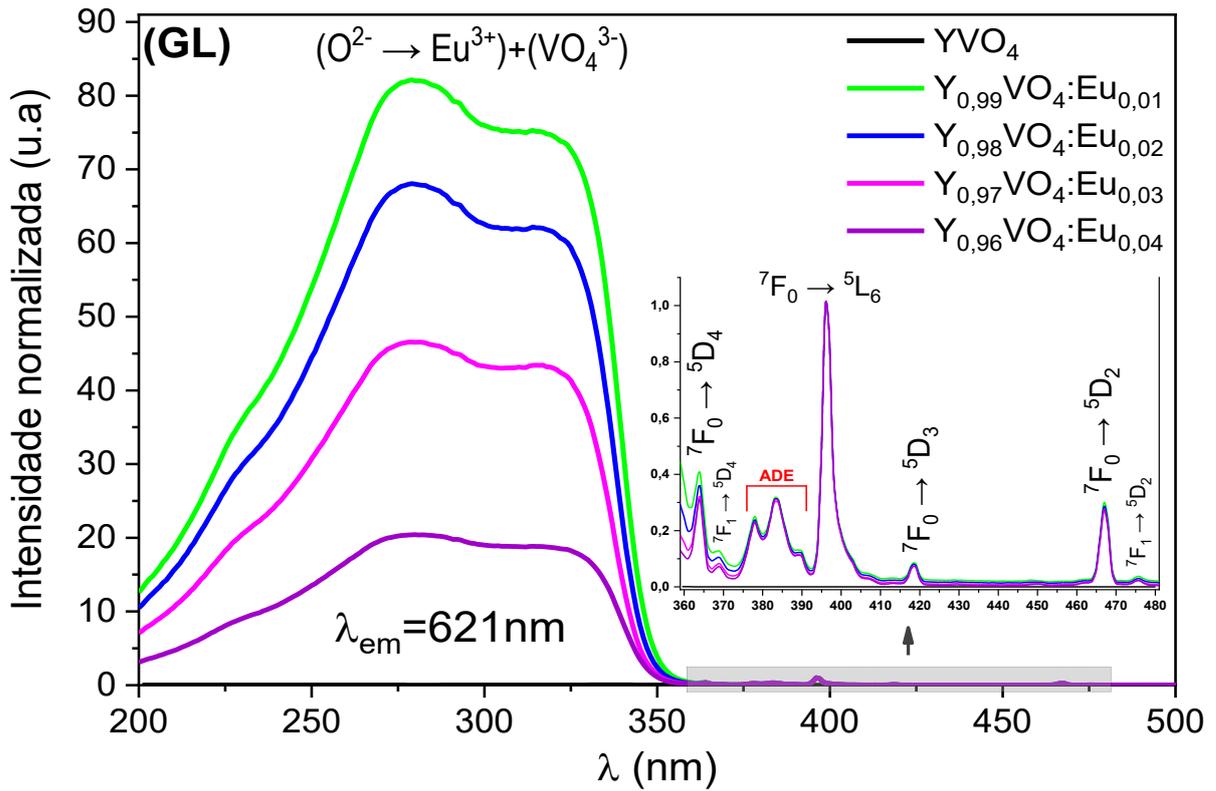


Figura 20: Espectro de excitação luminescente normalizado em função da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com emissão fixa em 621 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com glicose.

A amostra de YVO_4 não apresentou excitação, como já esperado [94,95]. Já as amostras dopadas apresentaram o mesmo comportamento, tendo duas regiões: uma banda larga, entre 200 nm e 350 nm, com transições permitidas referentes à sobreposição entre a absorção do grupo VO_4^{3-} , com picos em 280 nm e 315 nm, e a transferência de carga do orbital 2p do O^{2-} para o orbital 4f do Eu^{3+} com pico em 280 nm [4,13,41,95]; e a região, entre 360 nm e 480 nm, com picos de baixa intensidade referentes às transições f-f típicas do Eu^{3+} , ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$, centradas em 364 nm, 369 nm, 396 nm, 419 nm, 467 nm e 476 nm, respectivamente, junto com uma região de alta densidade de estados (ADE), entre 374 nm e 392 nm. A ADE se refere a um conjunto de transições muito próximas cujos centros aproximados, calculados a partir dos dados fornecidos por Binnemans [9], são apresentados na Tabela 3. Esse comportamento corrobora com o relatado em outros trabalhos na literatura como o de Wiglusz et. al. [48]. Essas transições f-f por dipolo elétrico forçado típicas do íon Eu^{3+} são proibidas por regra de seleção de Laporte. No entanto, essa regra só é estritamente válida quando os íons se encontram em estado gasoso, devido à influência do campo cristalino do material no Eu^{3+} . Desse modo, quando os íons estão inseridos em alguma matriz sólida, o campo cristalino da estrutura da matriz promove

perturbações pelo potencial elétrico estático advindo da distribuição de cargas na vizinhança imediata ao redor do Eu^{3+} , afrouxando a regra de seleção e levando à ocorrência dessas transições de dipolo elétrico induzido [9].

Tabela 3: Centros aproximados das transições típicas do íon Eu^{3+} na região entre 374 nm e 392 nm (ADE) calculados a partir de dados fornecidos por Binnemans [9].

Transição	Centro aproximado do pico (nm)
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_8$	374,3
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{5,6}$	375,3
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$	375,8
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$	377,5
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$	380,7
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_{5,6}$	380,8
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_4$	381,2
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	382,0
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_3$	382,9
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_2$	386,2
${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	387,6

A absorção do grupo VO_4^{3-} com alta intensidade tendo picos em 280 nm e 315 nm ligados às transições permitidas ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ e ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_1$, respectivamente, ocorrem pela transferência de carga entre o ligante e o metal dentro do grupo aniônico VO_4^{3-} e posterior transferência para o Európio excitando o íon Eu^{3+} emissor. Além dela, também há a transferência de carga entre um elétron do orbital 2p do Oxigênio para um orbital 4f vazio do Európio levando a uma redistribuição eletrônica entre os orbitais moleculares e excitando o cátion ligado. Essa transição ocorre na mesma região sobrepondo junto à transição ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ em 280 nm e contribui para a alta intensidade de excitação dessa banda [4,10,41,94,95].

Já a região entre 374 nm e 392 nm é uma região de alta densidade de estados com várias transições possíveis em que os centros aproximados dos picos dessas transições foram calculados a partir de valores fornecidos por Binnemans [9] e estão apresentados na Tabela 3. Como é uma região de difícil identificação de cada transição, devido à baixa intensidade e alta sobreposição das várias transições, somente a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, responsável pelo pico de

maior intensidade dessa região de alta densidade de estados, é usualmente reportada na literatura [7,9,10]. Entre as transições f-f de excitação do íon Eu^{3+} , as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ são usadas para calcular os parâmetros de Judd-Ofelt do espectro de excitação do íon Eu^{3+} quando relacionadas com a transição de dipolo magnético ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$. Dessa forma, elas podem ser usadas como referência experimental para os estudos teóricos da intensidade das transições de excitação do íon Eu^{3+} na matriz hospedeira [70]. Na análise das amostras, a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ se mostrou muito pouco intensa, se confundindo com o background para algumas amostras, e se mostrou inviável e desinteressante para os estudos no escopo do presente trabalho. Além dos estudos com os parâmetros de Judd-Ofelt, a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ de dipolo elétrico induzido é de interesse luminescente pois pode ser excitada por um laser de Argônio, trabalhando diretamente no Európio sem a transferência de energia da matriz. No entanto, ela não costuma ser a transição f-f de excitação do Eu^{3+} com maior intensidade nessa matriz. A transição de dipolo elétrico induzido ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ nessa matriz costuma apresentar a maior intensidade, como observado no presente trabalho. Assim, usualmente os níveis 4f do íon Eu^{3+} são diretamente populados usando essas transições [9].

O espectro foi normalizado em função da transição mais intensa do Eu^{3+} , a ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Analisando quanto às diferentes concentrações de Európio, foi observado forte quenching luminescente na banda de sobreposição entre a transferência de carga do Oxigênio para o Európio e a absorção do grupo VO_4^{3-} , também visto em outros trabalhos como o de Wiglusz et al. [48]. Foi observada uma redução da intensidade de excitação na banda à medida que a concentração de Európio aumentou tendo maior intensidade para a amostra com 1% de Európio. Binnemans [96] menciona que, quanto ao Európio, essa região apresenta maior probabilidade de quenching luminescente parcial por ser menos energética que a transferência de carga do tipo ligante-metal exige. Como esse processo de transferência de carga, do grupo VO_4^{3-} para o Eu^{3+} , é o principal responsável pela banda larga de excitação observada nessa região, com as transições centradas em 280 nm e 315 nm, então isso explica, ao menos parcialmente, o quenching luminescente nessa banda. Esse efeito quenching também pode ser provocado por uma maior dissipação da energia absorvida pelo grupo VO_4 de forma não radiativa, considerando o tamanho nanométrico das partículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sintetizadas e a dominância da absorção do grupo VO_4 na banda com transições permitidas, sensíveis ao meio químico. Essa dissipação pode ocorrer pelo aumento da interação entre esses grupos aniônicos a partir do afastamento entre os íons de Európio e Oxigênio em relação às ligações Y–O do YVO_4 , com maior aproximação entre as células unitárias, ampliada com o aumento da

concentração de Európio. Isso facilita a transferência não radiativa entre os grupos VO_4 ao simular uma competição entre esses grupos durante o processo de transferência de energia ao íon Eu^{3+} , que cresce com a concentração do Európio na matriz hospedeira [48,94,96,97].

A Figura 21 apresenta o espectro de excitação das amostras de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ com diferentes concentrações de Európio (0% a 4%), sintetizadas usando sacarose, monitoradas com comprimento de onda de emissão em 621 nm, referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. O espectro também foi normalizado em função da transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, a transição f-f de excitação mais intensa do Eu^{3+} . O comportamento observado foi o mesmo visto no grupo da glicose. Não foi observada excitação para a amostra de YVO_4 . Já os fósforos apresentaram as duas regiões de excitação previamente analisadas: uma banda larga entre 200 nm e 350 nm com sobreposição entre a absorção do grupo VO_4^{3-} , com picos em 280 nm e 315 nm, e a transferência de carga do orbital 2p do O^{2-} para o orbital 4f do Eu^{3+} , centrada em 280 nm, proporcionando maior intensidade nesse pico; e a região, entre 360 nm e 480 nm, com picos de baixa intensidade referentes às transições f-f típicas do íon Eu^{3+} . Quanto às diferentes concentrações de Európio, foi observada uma relação direta entre a proporção de fase espúria de Y_2O_3 presente e a intensidade da banda de sobreposição, aumentando a intensidade com o aumento da fase espúria presente. A amostra com 2% de Európio, com maior proporção de fase espúria, apresentou a maior intensidade de excitação, enquanto a amostra com 3% de Európio, com menor proporção de fase espúria, apresentou a menor intensidade. Esse aumento da intensidade pode ser explicado partindo do mesmo argumento usado para explicar o quenching luminescente para as amostras sintetizadas com glicose. Há, então, uma redução da competição entre os grupos VO_4^{3-} durante o processo de transferência de energia para os íons Eu^{3+} devido à redução da interação entre esses grupos, causada pelo maior afastamento entre eles com a maior proporção de fase espúria de Y_2O_3 presente. O menor tamanho médio do cristalito do grupo da sacarose, em relação ao da glicose, também pode complementar esse processo, reduzindo a quantidade de partículas interagentes nas regiões dopadas.

Apesar disso, a amostra com 1% de Európio, sem fase espúria, se mostrou mais intensa que as amostras com 3% e 4%. Assim, ainda que a amostra com 2% de Európio tenha se mostrado mais intensa, a imprevisibilidade na formação de fase espúria sugere ser mais viável trabalhar com a fase única do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ usando sacarose e, caso seja de interesse, buscar outros meios de afastar os grupos VO_4 ou de reduzir o quenching luminescente.

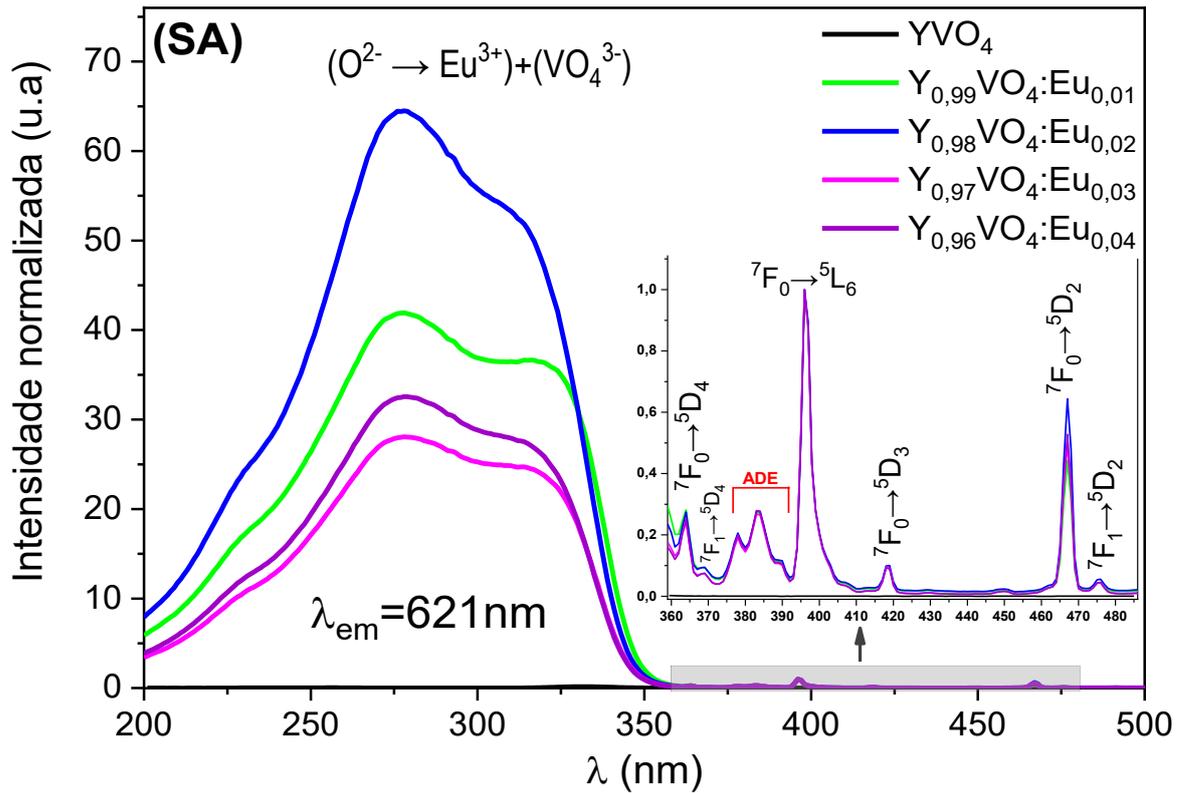


Figura 21: Espectro de excitação luminescente normalizado em função da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com emissão fixa em 621 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com sacarose.

A Figura 22 mostra o espectro de excitação das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio (0% a 4%), sintetizadas usando goma arábica, monitoradas com comprimento de onda de emissão em 621 nm, referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. O comportamento das amostras foi o mesmo que o apresentado para as amostras sintetizadas com glicose tanto em relação às transições quanto em relação às concentrações de Európio. A amostra de YVO_4 não apresentou excitação luminescente. Já os fósforos apresentaram as duas regiões de excitação já analisadas: uma banda larga entre 200 nm e 350 nm, com sobreposição entre a absorção do grupo VO_4^{3-} com picos em 280 nm e 315 nm e a transferência de carga do orbital 2p do O^{2-} para o orbital 4f do Eu^{3+} , centrada em 280 nm, proporcionando maior intensidade nesse pico; e a região, entre 360 nm e 480 nm, com picos de baixa intensidade referentes às transições f-f típicas do íon Eu^{3+} . Quanto às diferentes concentrações de Európio, com o espectro normalizado em função da transição mais intensa de Európio, a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ele apresentou mesmo efeito quenching visto para as amostras com glicose, tendo a amostra com 1% sendo mais intensa e a amostra com 4% sendo a menos intensa. Esse comportamento pode ser explicado sob os mesmos argumentos usados anteriormente para as amostras sintetizadas com glicose, já que todas as amostras apresentaram pequena proporção de fase espúria única

de $Y_{10}V_2O_{20}$, sendo muito similar para 1%, 2% e 4% de Európio. Porém, o quenching luminescente observado entre a amostra com 1% de Európio e as outras concentrações foi mais elevado no grupo da goma arábica quando comparado ao da glicose. Isso sugere que a goma arábica proporciona interação mais acentuada entre os grupos VO_4 com menores concentrações, mas atenua à medida que a concentração de Európio aumenta. Esse comportamento pode ser numericamente observado na Tabela 4, a partir das intensidades em $\lambda = 280$ nm, em que a amostra com 1% de Eu^{3+} é, aproximadamente, 1/5 e 2/3 mais intensa que a amostra com 2% nos grupos da glicose e da goma arábica, respectivamente, mas 4 vezes mais intensa que a amostra com 4% em ambos os grupos.

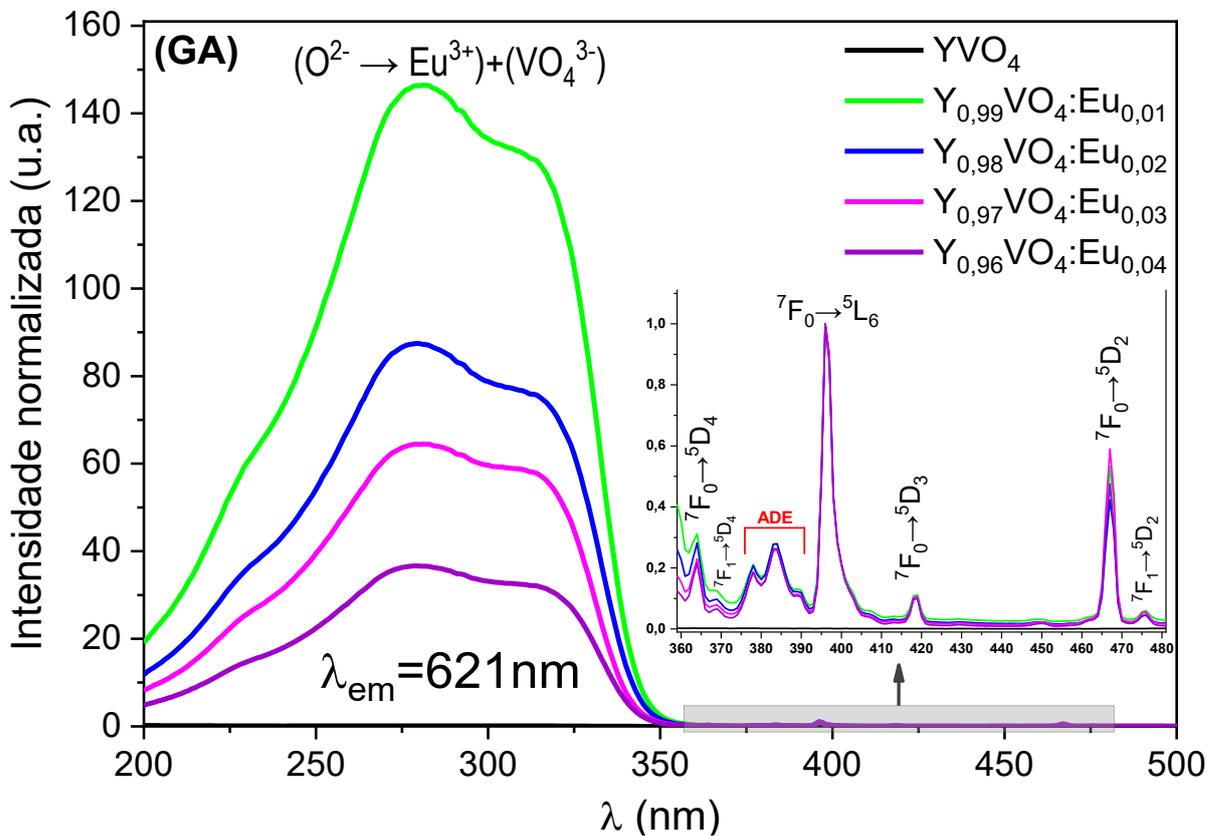


Figura 22: Espectro de excitação luminescente normalizado em função da transição $7F_0 \rightarrow 5L_6$, com emissão fixa em 621 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com goma arábica.

Comparando os três sacarídeos, foi observado que a goma arábica proporcionou maior intensidade na banda de sobreposição para todas as concentrações, como relacionado na Tabela 4. Assim, indicando haver maior excitação proporcionada por esse sacarídeo, que pode decorrer da maior distância entre as partículas de YVO_4 proporcionada pela fase espúria de $Y_{10}V_2O_{20}$ em relação à fase espúria de Y_2O_3 nas amostras sintetizadas com sacarose. Isso

decorre de ter sido formada proporção de fase espúria do Y_2O_3 para a amostra com 2% de Európio do grupo da sacarose muito próxima à proporção do $Y_{10}V_2O_{20}$ para as amostras com 1%, 2% e 4% de Európio do grupo da goma arábica, além do $Y_{10}V_2O_{20}$ apresentar maior célula unitária que a do Y_2O_3 por ser formado pelo agregado de $5Y_2O_3$ com V_2O_5 [83].

Tabela 4: Intensidade de excitação dos fósforos $YVO_4:Eu$ no comprimento de onda de 280 nm, extraída dos espectros.

Concentração de Európio (%)	Intensidade da excitação em $\lambda = 280$ nm (u.a.)		
	Glicose	Sacarose	Goma arábica
1	82,0	41,7	146,3
2	68,0	64,2	87,4
3	46,5	28,0	64,4
4	20,4	32,5	36,6

6.2.2. Emissão fotoluminescente

A Figura 23 apresenta o espectro de emissão das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio (0%, 1%, 2%, 3% e 4%), sintetizadas com glicose, monitoradas com excitação fixa em 280 nm, referente ao máximo de intensidade da banda larga de sobreposição entre a absorção do grupo VO_4^{3-} e a transferência de carga do O^{2-} para o Eu^{3+} , num intervalo de 520 nm a 720 nm. Todas as análises de emissão luminescente foram realizadas em temperatura e pressão ambientes. O espectro foi normalizado em relação ao máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, em 596,5 nm, por ser uma transição estável quanto ao meio químico, não sofrendo mudanças significativas de acordo com pequenas distorções no sítio do Eu^{3+} . Como esperado, já que não houve excitação luminescente, a amostra de YVO_4 não apresentou emissão em temperatura ambiente [98].

Quanto às diferentes concentrações de Európio nos fósforos, foi observado um comportamento muito similar, com intensidades muito próximas para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com exceção da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ da amostra com 1% de Európio. Foi observado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a redução da intensidade com o aumento da concentração de Európio, sendo acentuada em relação à amostra com 1% de Európio, mas pequena quanto às outras concentrações. Isso sugere uma menor distorção da simetria em torno do íon Eu^{3+} de forma bem suave com o aumento da dopagem para essas concentrações. Essa mudança significativa

para a amostra com 1% não parece estar diretamente ligada a alguma característica estrutural analisada e não foi observada nas outras transições. Assim, pode ser resultado de uma mudança bem sutil apenas na vizinhança imediata das regiões da amostra que tenham a presença do Európio. Isso seria refletido nessa transição, considerando a significativa influência do meio sobre essa transição, mas não seria observado nas outras transições e nem nas análises estruturais a partir do padrão de DRX. Essa relação é mais bem analisada por meio do fator assimétrico, apresentado mais à frente.

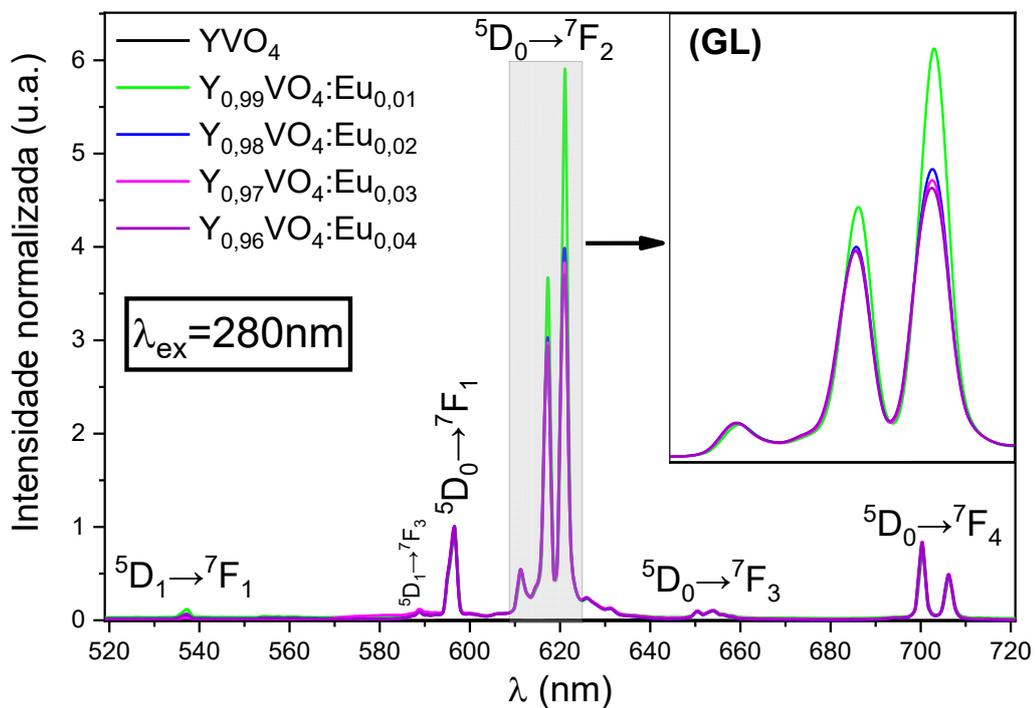


Figura 23: Espectro de emissão, com excitação fixa em 280 nm, do $Y_{1-x}VO_4:Eu_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com glicose.

Quanto às transições presentes no espectro, todos os fósforos apresentaram o mesmo comportamento, com a presença das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=1,2,3,4$, além das transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ em 540 nm e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ em 589 nm, bem menos intensas.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi observada na região entre 593 nm e 600 nm com maior intensidade em 596,5 nm. Essa é a única transição por dipolo magnético entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ sendo a única que não é afetada pela simetria do íon, servindo como referência para análises das mudanças na simetria em torno do íon. Sua intensidade é usada como denominador na razão com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, razão chamada de fator assimétrico, e nas análises dos parâmetros de Judd-Ofelt sendo parte das equações estando

relacionada com as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (parâmetro Ω_2), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (parâmetro Ω_4) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (parâmetro Ω_6) [9,70].

A transição por dipolo elétrico induzido ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se mostrou a mais intensa na estrutura zirconita do YVO_4 , como esperado tanto na simetria D_{2d} quanto na S_4 , ambas sem centro de inversão de simetria em torno do íon Eu^{3+} . Essa transição foi observada na região entre 608 nm e 628 nm, com três picos de separação Stark centrados em 612 nm, 618 nm e 621 nm tendo o pico mais intenso em 621 nm. Ela é uma transição muito sensível ao meio químico, sendo comumente a mais discrepante entre as diferentes simetrias, dentre as principais transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} . Ela é a principal transição responsável pela típica coloração vermelha de emissão dos fósforos com o íon Eu^{3+} como o $YVO_4:Eu$ [9]. Essa é a transição mais intensa em muitas simetrias, usualmente quando é permitida pelo mecanismo de dipolo forçado de Judd-Ofelt, e costuma indicar não haver centro de inversão de simetria nos sítios do dopante, como ocorre no $YVO_4:Eu$ [9,46]. Essa transição é comumente estudada em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, tanto diretamente quanto às suas intensidades, com o fator assimétrico, quanto em parte da equação do parâmetro Ω_2 de Judd-Ofelt, já que Ω_2 apresenta relação direta com o fator assimétrico por meio de uma constante multiplicativa [99].

A transição por dipolo elétrico induzido, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, proibida de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, ocorre devido a uma mistura de J_s sendo usualmente pouco intensa. Essa transição só apresenta intensidade mais elevada quando há uma forte mistura de J_s , indicando uma forte perturbação no campo cristalino, o que não é o caso para a fase zirconita do YVO_4 . Dessa forma, ela não é relevante quanto a informações sobre o ambiente em torno do íon Eu^{3+} nem influencia a tonalidade ou intensidade da emissão do $YVO_4:Eu^{3+}$ [9]. Essa transição foi observada na região de 647 nm a 660 nm, se desdobrando em quatro picos. A deconvolução dos picos dessa transição, mostrada na Figura 24 para a amostra com 4% de Európio, permite visualizar a sobreposição dos subníveis Stark. Todos os fósforos desse grupo apresentaram comportamento similar, sobrepondo os espectros nessa região. Com o ajuste com alta precisão ($R^2 > 0,997$), foram identificados os comprimentos de onda dos picos, centrados em 651 nm, 654,5 nm, 657 nm, e 658,5 nm, com maior intensidade do pico em 654,5 nm.

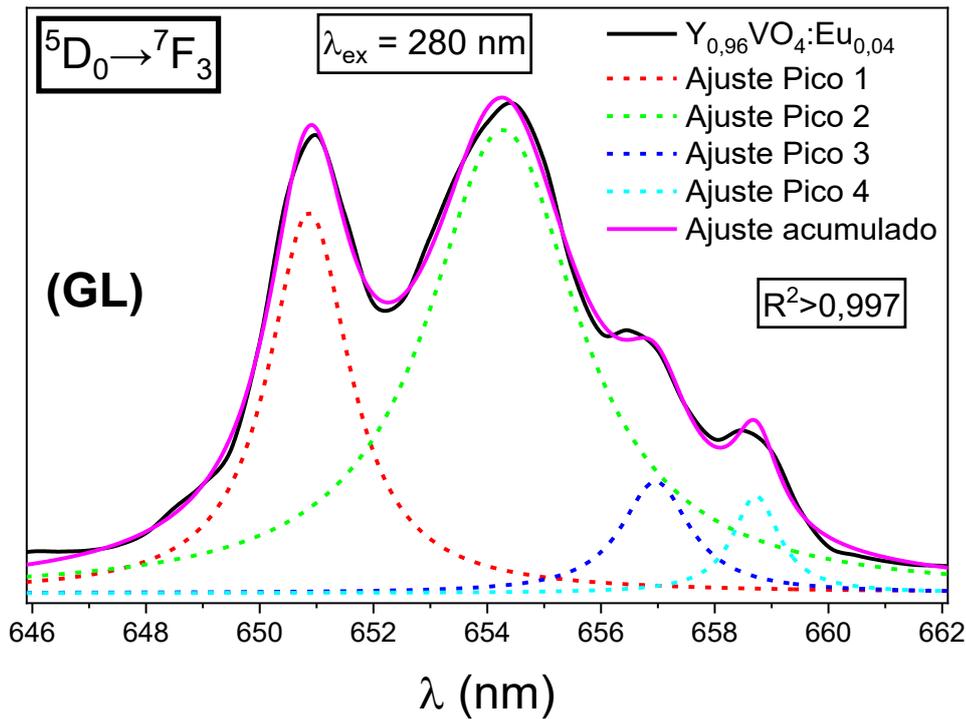


Figura 24: Deconvolução dos picos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ retirada do espectro de emissão, excitada a 280 nm, da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizada com glicose.

A transição por dipolo elétrico induzido ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ foi observada na região de 697 nm a 710 nm para todas as amostras e apresentou dois picos centrados em 701 nm e 706,5 nm, com o primeiro sendo mais intenso. Ela é sensível ao meio químico e deve ser mais bem estudada por meio da sua razão com a intensidade da transição estável quanto ao meio químico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [9]. Por ser afetada pela viscosidade e pela rigidez da matriz hospedeira, além da densidade de elétrons em torno do íon, essa razão entre as intensidades pode ser usada para análise teórica dessas propriedades físicas da matriz hospedeira por meio do parâmetro Ω_4 de Judd-Ofelt [9,99,100]. Ainda que não tenha sido realizado um estudo mais aprofundado com o cálculo desses parâmetros, as razões das intensidades dessas duas transições foram calculadas para as quatro amostras. Elas se mostraram próximas entre si, sendo iguais a 1,22386, 1,22383, 1,27457 e 1,23804 para as amostras com 1%, 2%, 3% e 4% de Európio, respectivamente. Assim, é indicado não haver mudanças significativas na rigidez desse material devido à influência da concentração de Európio.

O valor de J na notação espectroscópica ${}^{2S+1}L_J$ indica a degenerescência do estado. Assim, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ têm sua degenerescência máxima indicada numericamente pelo valor de J. No entanto, de acordo com a simetria em que o íon se encontra, as transições apresentam degenerescência limitada, com os desdobramentos observados dos picos nas principais transições sendo menores ou iguais aos indicados por J. Dessa forma, esses dados

são comumente usados para indicação da simetria do sítio do íon Eu^{3+} na matriz hospedeira. No caso da simetria D_{2d} , simetria do íon Y^{3+} na fase zirconita do YVO_4 que incorpora os íons Eu^{3+} , as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=1,2,3,4$ se desdobram nos subníveis Stark com quantidade igual a 2, 2, 3 e 3, respectivamente a cada transição [9,101]. Essa simetria representa um dodecaedro triangular sem distorção. Como o Eu^{3+} apresenta um raio iônico maior que o do Y^{3+} [6] ele pode causar uma pequena distorção no dodecaedro, aumentando as distâncias de algumas ligações Eu-O em relação às ligações Y-O [97]. Essa pequena distorção pode ser o suficiente para baixar a simetria D_{2d} inicial para a simetria S_4 . Na simetria S_4 , as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=1,2,3,4$ se desdobram nos subníveis Stark com quantidade igual a 2, 3, 4 e 4, respectivamente a cada transição. Assim, a diferença principal quanto ao espectro de emissão é a presença de três picos para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em comparação aos dois picos permitidos pela simetria D_{2d} , já que essa transição é a mais intensa no $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ [9,101].

No presente trabalho, foram observados três picos na região referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em todos os fósforos. Assim, se corretamente atribuídos à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, esses três picos sugerem a simetria S_4 para o sítio do Eu^{3+} nessa matriz. A grande maioria dos trabalhos encontrados não relaciona explicitamente o pico observado em 612 nm a alguma transição e confirma a simetria D_{2d} para o Eu^{3+} nessa matriz, relacionando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ explicitamente apenas com os dois picos mais intensos, centrados em 618 nm e 621 nm no presente trabalho. No entanto, alguns trabalhos sugerem que o pico em discussão, centrado em 612 nm no presente trabalho, se refere à transição ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$, reforçando a presença de apenas dois picos para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e confirmando, assim, a simetria D_{2d} do sítio do Eu^{3+} [7,95]. Entretanto, esse pico apresenta intensidade mais alta que o esperado de acordo com as probabilidades de transição dos estados [99]. Então, foi realizada uma análise da emissão do material, em todos os grupos, fixando a excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Esses espectros não apresentaram intensidade adequada para uma análise mais aprofundada, devido à baixa intensidade da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ nas condições permitidas pelos equipamentos usados, sequer tendo sido observada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, por exemplo. Apesar disso, foi possível identificar claramente a presença do pico centrado em 612 nm em todos os testes, assim, descartando a proposta de ser a transição ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_6$ e reforçando a probabilidade de ser referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, corroborando a proposta de redução da simetria D_{2d} para a S_4 .

As regiões de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos fósforos também foram comparadas em relação à amostra com maior excitação na banda de sobreposição, normalizando o espectro de emissão em relação ao pico mais intenso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$

da amostra com 1% de Európio, sendo apresentada na Figura 25. Nessa análise, foram observados os dois picos da separação Stark, esperados para essa transição nesse material, bem sobrepostos. Essa análise mostrou maior intensidade de emissão para a amostra com 1% de Európio, seguida da amostra com 4% de Európio, e a menor intensidade ocorreu para a amostra com 3%. Isso aponta um quenching de emissão, o que era esperado considerando que esse efeito também estava presente no espectro de excitação. No entanto, para a amostra com 4% de Európio, foi observada uma mitigação desse quenching luminescente, ao apresentar emissão mais intensa que as amostras com 2% e 3% de Európio. Isso pode indicar que a eficiência quântica para essa amostra é maior que para as outras amostras, ainda que continue sendo menos intensa que a amostra com 1% de Európio.

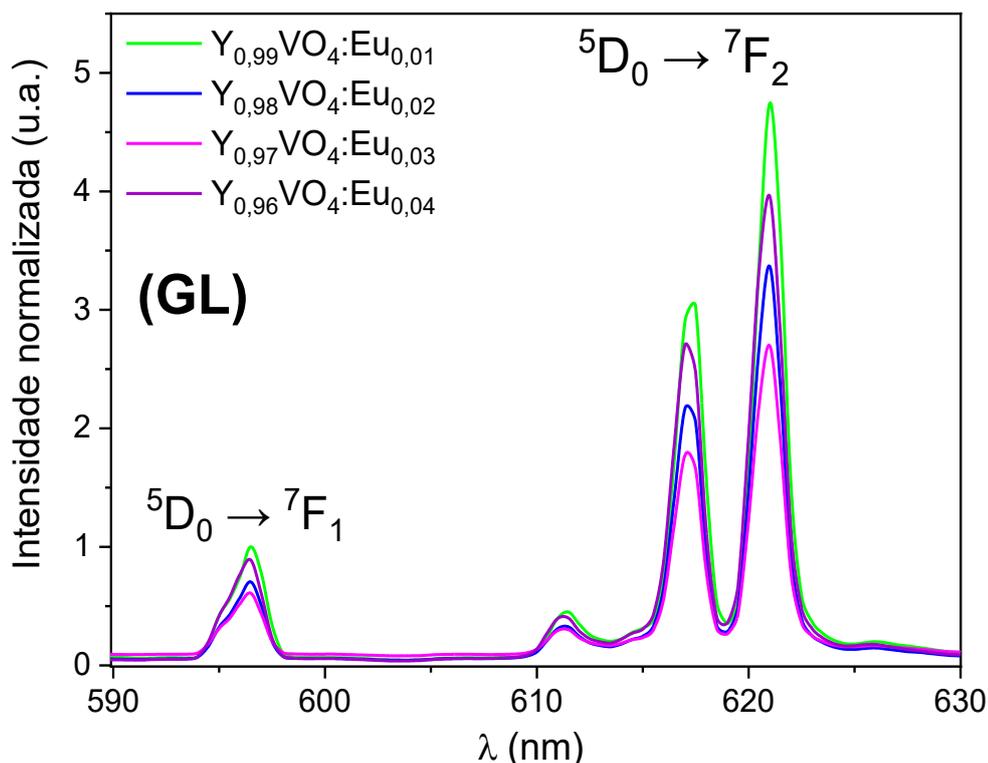


Figura 25: Espectro de emissão na região das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com glicose normalizadas em função do pico mais intenso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ da amostra dopada com 1% de Európio.

A Figura 26 apresenta o espectro de emissão das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio (0% a 4%), sintetizadas com sacarose, monitoradas com excitação fixa em 280 nm, referente ao máximo de excitação. O espectro foi normalizado em relação ao pico da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, assim como nas análises das amostras sintetizadas com glicose. Como esperado, a amostra de YVO_4 não apresentou emissão luminescente. As amostras

dopadas apresentaram mesmo comportamento quanto às transições típicas do Eu^{3+} nessa matriz, com presença das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ com as intensidades relativas similares e centradas nos mesmos comprimentos de onda. Dessa forma, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentou maior intensidade. Por não apresentar fase espúria diretamente ligada ao Európio e apresentar o mesmo comportamento entre as três amostras com fase espúria única de Y_2O_3 e a amostra com fase única de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, assim como o comportamento visto para as amostras sintetizadas com glicose, é possível inferir que os íons de Európio entraram no sítio do Ítrio do YVO_4 . Todos os fósforos apresentaram comportamento esperado para o íon Eu^{3+} nessa matriz, sem comportamento relacionado às simetrias dos sítios do Y^{3+} no Y_2O_3 [9,63,84].

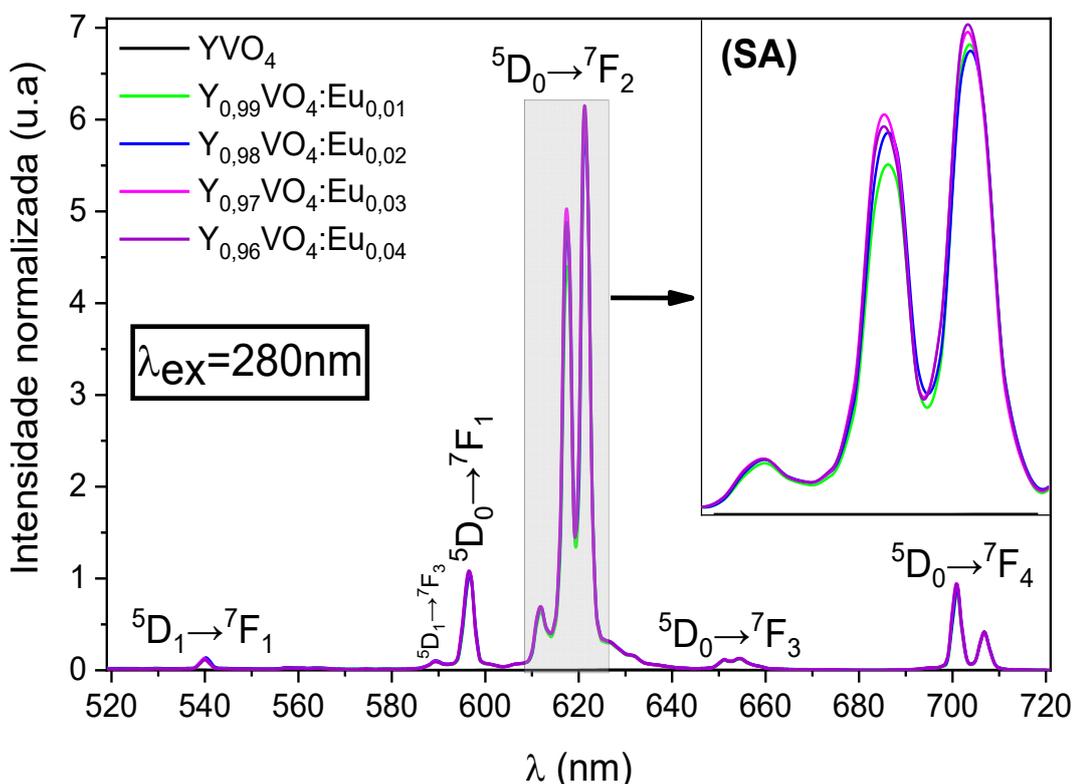


Figura 26: Espectro de emissão, com excitação fixa em 280 nm, do $\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com sacarose.

Quanto às diferentes concentrações de Európio, as amostras não apresentaram mudanças relevantes nem de intensidade relativa nem de centro dos picos dos subníveis Stark das transições, indicando homogeneidade dos sítios de Eu^{3+} nas amostras de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Apesar disso, foi observada uma sutil variação na intensidade entre os dois picos mais intensos da separação Stark da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em 618 nm e 621 nm, sendo mais

próximos entre si para as amostras com 2% e 3% de Európio em comparação com as amostras com 1% e 4%, respectivamente. Por meio da maior intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, também foi observada semelhante variação sutil entre os pontos máximos das intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, sendo mais intensa para as amostras com 3% e 4% de Európio em relação às amostras com 1% e 2%. Essa variação pode ser mais bem visualizada ao ampliar a região da transição, e mais bem analisada por meio do fator assimétrico, apresentado mais à frente no texto.

A região das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras também foi comparada em relação à amostra com maior excitação na banda de sobreposição, normalizando o espectro de emissão em relação ao pico mais intenso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ da amostra com 2% de Európio, sendo apresentada na Figura 27. Com essa análise foi observada maior intensidade de emissão para a amostra com 4% de Európio, seguida da amostra com 3% e menor intensidade para a amostra com 2%. Isso aponta um aumento da intensidade com a concentração de Európio para as amostras com presença de fase espúria, indicando haver uma melhora na eficiência quântica à medida que a concentração do dopante aumenta. Considerando todos os fósforos desse grupo, o comportamento observado pode ser relacionado de forma inversa à estimativa do tamanho médio do cristalito, com a redução do tamanho ligada a um aumento da intensidade de emissão. No entanto, a amostra com 2% de Európio apresentou uma exceção a essa relação. A maior redução do tamanho do cristalito para essa amostra teria levado a um efeito oposto, aumentando o quenching luminescente de forma significativa, reduzindo consideravelmente a intensidade de emissão. Assim, sendo uma exceção ao comportamento proposto de aumento da intensidade de emissão tanto em relação ao tamanho médio do cristalito quanto em relação a dopagem. Diferentemente do observado no grupo da glicose, nessa análise não foi possível observar, nem de forma sutil, os dois picos dos subníveis Stark esperados da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Isso sugere que possa haver maior sobreposição dos subníveis nas condições promovidas pela sacarose ou que se faz necessário melhores condições de análise ou equipamentos mais sensíveis.

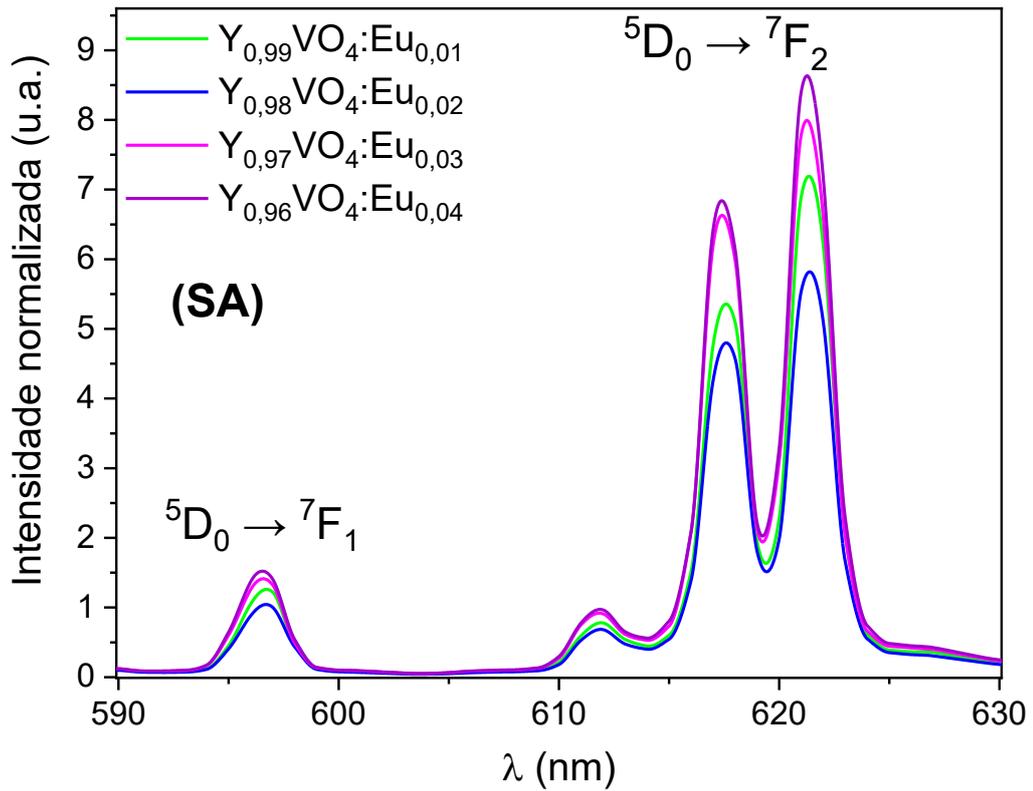


Figura 27: Espectro de emissão na região das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com sacarose normalizadas em função do pico mais intenso da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ da amostra dopada com 2% de Európio.

Para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, foi observado mesmo comportamento para todos os fósforos do grupo da sacarose, com a sobreposição dos espectros nessa região. Esse comportamento também foi similar ao observado para o grupo da glicose. Apesar disso, a Figura 28 mostra mudança sutil na largura dos picos, observada na deconvolução dessa transição da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$, que foi selecionada para representar todos os fósforos do grupo da sacarose, já que eles apresentaram sobreposição dos espectros nessa região. Assim, os comprimentos de onda referentes aos centros dos picos, obtidos pelo ajuste da deconvolução com alta precisão ($R^2 > 0,998$), foram similares aos do grupo da glicose, com $\lambda = 651 \text{ nm}$, $\lambda = 654,5 \text{ nm}$, $\lambda = 657 \text{ nm}$ e $\lambda = 659 \text{ nm}$.

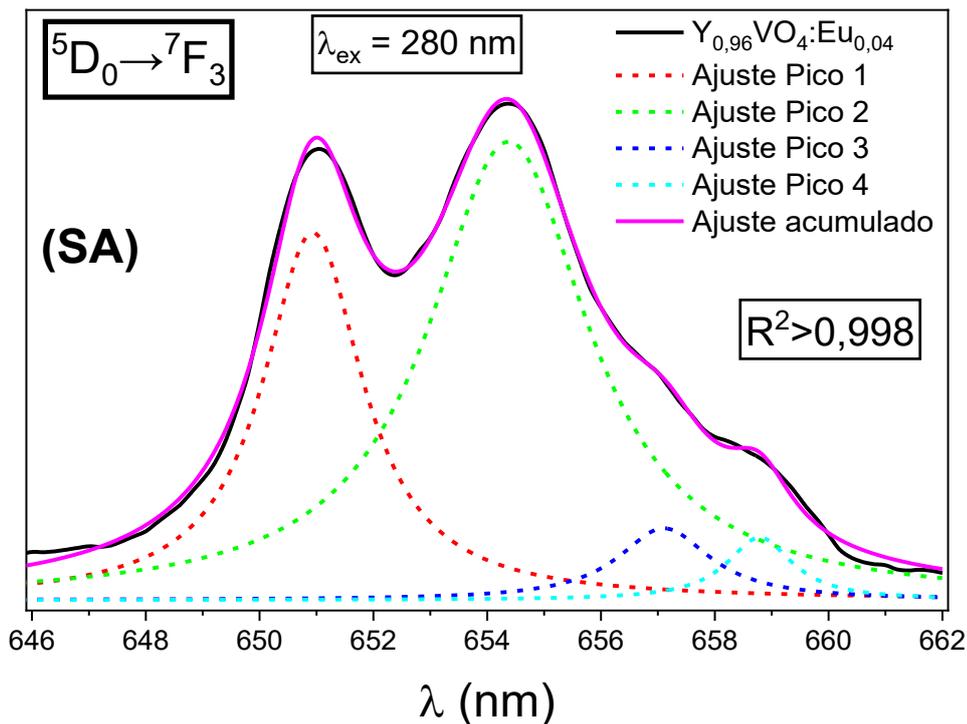


Figura 28: Deconvolução dos picos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ retirada do espectro de emissão, excitada a 280 nm, da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizada com sacarose.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ também apresentou comportamento igual entre todas as amostras sintetizadas com sacarose. Novamente, esse comportamento foi similar ao visto no grupo da glicose, com os dois picos observados da transição centrados nos mesmos comprimentos de onda, em 701 nm, para o pico mais intenso, e em 706,5 nm. Assim como para o grupo da glicose, também foram calculadas as razões de intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, iguais a 1,14795, 1,15201, 1,16423 e 1,16941 para as amostras com 1%, 2%, 3% e 4% de Európio, respectivamente. Assim, essas razões se mostraram próximas entre si, crescentes com a concentração de Európio e menores que as observadas para o grupo da glicose. Dessa forma, é sugerido que a rigidez desse material pode ser afetada pela variação de concentração do dopante quando usando sacarose, mas não de forma significativa.

A Figura 29 apresenta o espectro de emissão das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio (0% a 4%), sintetizadas com goma arábica, monitoradas com excitação fixa em 280 nm referente à máxima intensidade. Assim como nas análises das amostras sintetizadas com glicose e com sacarose, o espectro foi normalizado em relação ao pico da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A amostra de YVO_4 não apresentou emissão luminescente, como esperado. As amostras apresentaram mesmo comportamento que nos grupos da glicose e da sacarose em relação às transições típicas do Eu^{3+} nessa matriz, com a presença das transições

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$. Elas apresentaram mesma intensidade relativa e picos centrados nos mesmos comprimentos de onda. Esse padrão sugere que o sacarídeo usado como agente quelante na rota sol-gel não provoca grandes distorções no sítio do Eu^{3+} , promovendo emissão similar para todos os fósforos.

Quanto às diferentes concentrações de Európio, foi observado que todos os fósforos apresentaram a mesma intensidade relativa entre os picos de cada transição. Apesar disso, apenas a amostra com 1% de Európio apresentou diferença um pouco maior entre o máximo de intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Comparando essas transições, foi observada maior diferença da intensidade dos dois picos mais intensos da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ nessa amostra em relação às outras concentrações de Európio. Essa distinção é similar à observada no grupo da glicose, que também apresentou maior discrepância para a amostra com 1% de Európio, mas com menor diferença que a observada no grupo da glicose. Essa relação é mais bem analisada pelo fator assimétrico, apresentado mais à frente no texto.

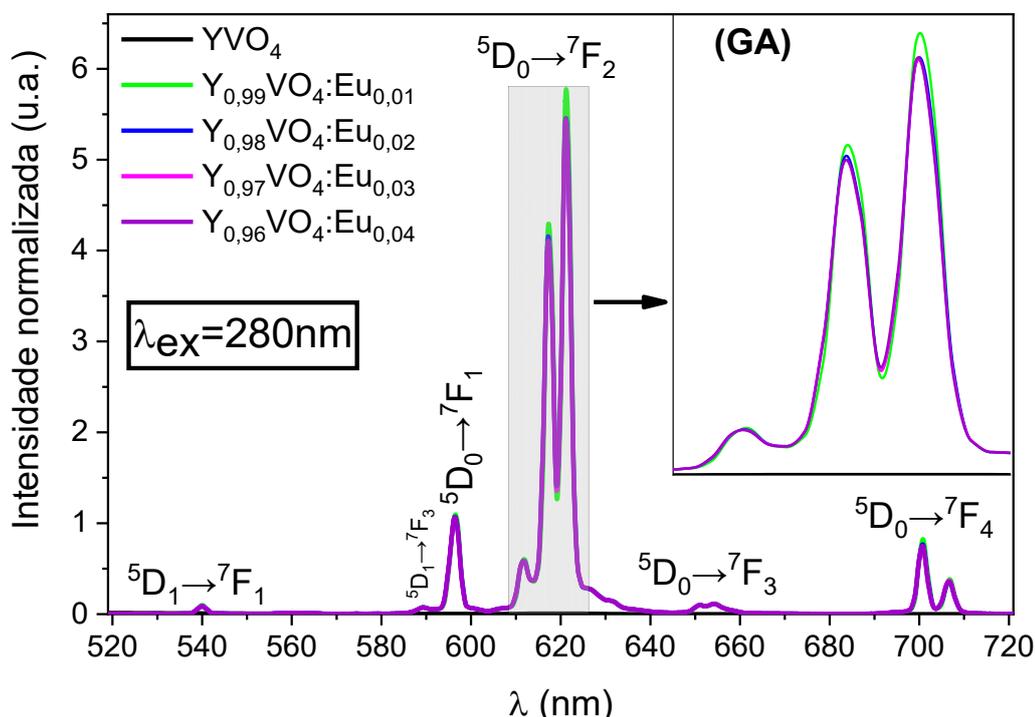


Figura 29: Espectro de emissão, com excitação fixa em 280 nm, do $\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}_x$ com diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com goma arábica.

Assim como para os fósforos anteriores, a região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ também foi comparada com a amostra de maior excitação na banda de sobreposição, normalizando o espectro de emissão em relação ao pico mais intenso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

da amostra com 1% de Európio. Com essa análise, apresentada na Figura 30, foi observado comportamento similar ao visto no espectro de excitação, com maior intensidade para a amostra com 1% de Európio e redução da intensidade com o aumento da dopagem. Apesar disso, foi observada uma mitigação dessa redução na amostra com 4% de Európio, ao ser mais intensa que a amostra com 3%, indicando melhor eficiência quântica para a amostra com 4%. Apesar da goma arábica ser um polissacarídeo formado por sacarídeos diversos sem presença majoritária da glicose [24], esse comportamento similar ao observado no grupo da glicose sugere que a goma arábica promove um ambiente químico em torno do Eu^{3+} similar ao promovido pela glicose, diferentemente da sacarose, que apresentou comportamento distinto. Apesar dessa similaridade com o grupo da glicose, não foi possível perceber a distinção entre os dois picos da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, assim como no grupo da sacarose. Dessa forma, pode ser necessário um equipamento mais sensível ou melhores condições de análise para mostrar essa separação esperada dos subníveis para ambos os grupos da goma arábica e da sacarose.

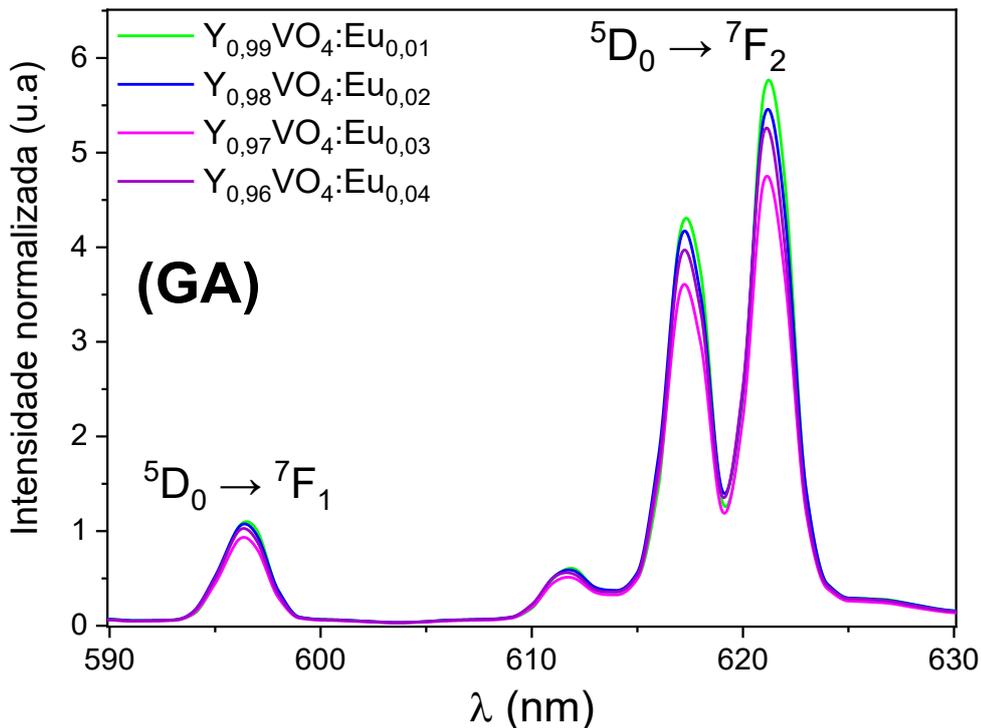


Figura 30: Espectro de emissão na região das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ das amostras de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sintetizadas com sacarose normalizadas em função do pico da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ da amostra dopada com 1% de Európio.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ também apresentou comportamento similar ao visto para os grupos anteriores. A Figura 31 mostra a deconvolução dos picos dessa transição para a amostra de $\text{Y}_{0,96}\text{VO}_4:\text{Eu}_{0,04}$, usada como representante nos três grupos, pela sobreposição dos

espectros nessa região. Novamente os comprimentos de onda dos centros dos picos foram similares, com $\lambda = 651$ nm, $\lambda = 654,5$ nm, $\lambda = 657$ nm e $\lambda = 659$ nm, com alta precisão ($R^2 > 0,998$) da deconvolução. Assim, no presente material nem a concentração de Európio nem o sacarídeo usado como agente quelante são fatores que provocam deslocamento dos picos das transições ou mudança da ordem da intensidade relativa entre os picos.

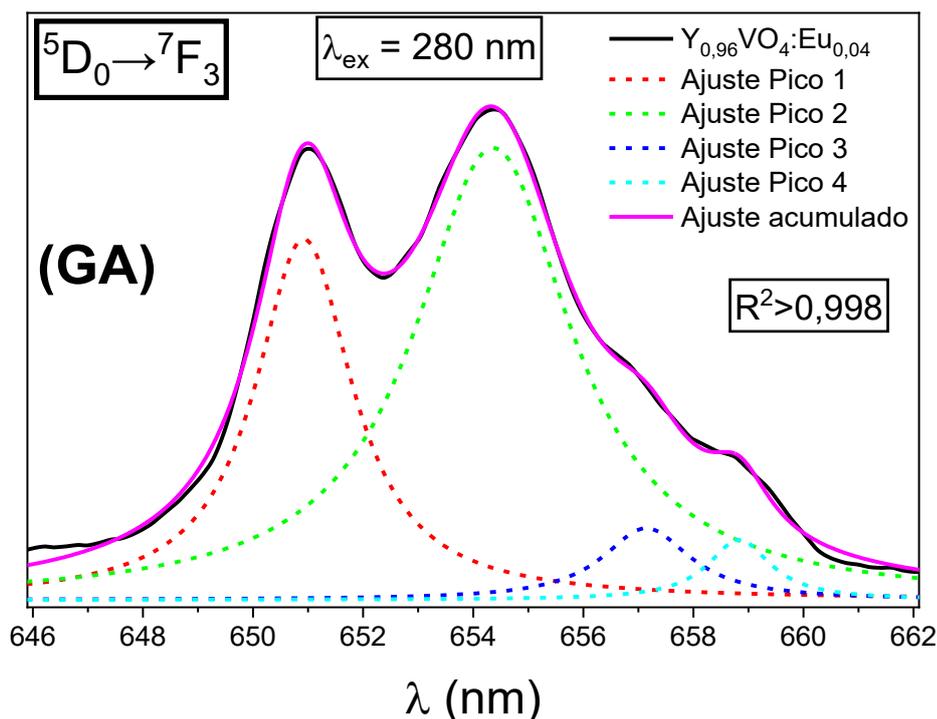


Figura 31: Deconvolução dos picos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ retirada do espectro de emissão, excitada a 280 nm, da amostra de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizada com goma arábica.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ apresentou comportamento igual entre todos os fósforos, assim como nos outros grupos. As razões de intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foram calculadas, apresentando comportamento similar ao visto para os outros grupos. As razões foram próximas entre si, iguais a 1,03498, 0,99564, 1,01134 e 1,00932 para as amostras com 1%, 2%, 3% e 4% de Európio, respectivamente. Assim, não é sugerida uma relação direta que influencie significativamente a rigidez desse material com o aumento da concentração do dopante quando usando como agente quelante qualquer um dos sacarídeos estudados.

Entretanto, apesar da pouca influência, é possível perceber uma sutil, porém clara, diferença entre as razões dos grupos de sacarídeos, tendo o grupo da glicose apresentando razões mais altas e o da goma arábica apresentando mais baixas. Isso sugere que o grau de

complexidade do sacarídeo usado pode afetar de modo sutil a rigidez do material resultante. Assim, para comparação qualitativa entre os grupos de sacarídeos, essa transição nas amostras com 4% de Európio foi extraída dos espectros de emissão e normalizada, e é apresentada na Figura 32 com as amostras de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$. Assim, é corroborado o mesmo comportamento dessa transição entre todas as amostras. Apesar disso, foi observado que no grupo da glicose houve maior intensidade do pico centrado em 706,5 nm em relação ao grupo da sacarose e da goma arábica, que apresentaram intensidades muito próximas entre si. Isso sugere, considerando a normalização da transição, que a glicose promove uma distribuição energética mais igualitária entre os dois picos dessa transição, reduzindo a intensidade relativa, mas mantendo a ordem, com o pico centrado em 701 nm como mais intenso.

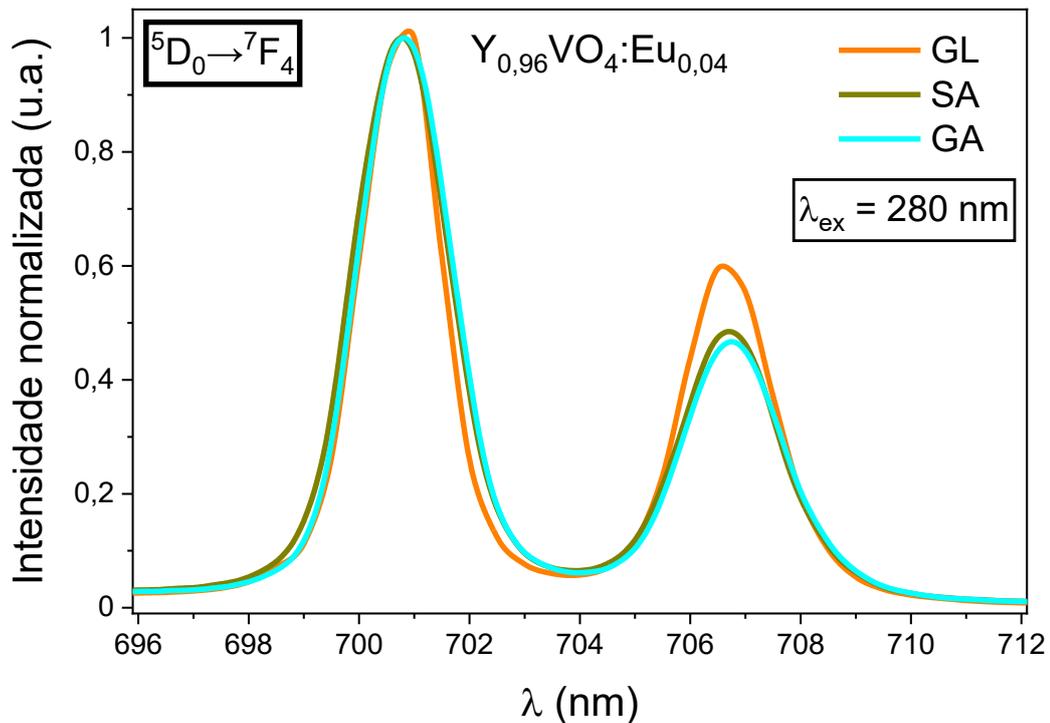


Figura 32: Ampliação da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ extraída dos espectros de emissão para as amostras de $Y_{0,96}VO_4:Eu_{0,04}$ sintetizadas com cada sacarídeo.

Tanto a excitação quanto a emissão do fósforo $YVO_4:Eu$ na região do UV ao limite do visível podem ser visualizadas qualitativamente na Figura 33, em que é apresentado o diagrama de energia mostrando as transições de excitação e de emissão no $YVO_4:Eu$. Nela são apresentadas as transições identificadas desse material nas regiões estudadas, tanto em relação ao grupo aniônico VO_4^{3-} quanto em relação às transições f-f típicas do íon Eu^{3+} . O diagrama resume de forma conveniente as transições nesse fósforo tendo sido colorido de

modo a indicar as colorações de cada transição com exceção das transições abaixo de 400 nm, que ocorrem na região do UV. Assim, o diagrama identifica as transições referentes à absorção do grupo VO_4^{3-} , no UV, as transições referentes à excitação dos estados ${}^7\text{F}_0$ e ${}^7\text{F}_1$, na região do UV ao azul, e as transições referentes à emissão dos estados ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$ na região do verde ao vermelho. As transições de emissão luminescente presentes no espectro de emissão do fósforo $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ estudado foram identificadas no diagrama de energia apenas pelo comprimento de onda do máximo de intensidade do pico dominante dos subníveis Stark em cada transição, sem apresentar os desdobramentos dos subníveis Stark das transições.

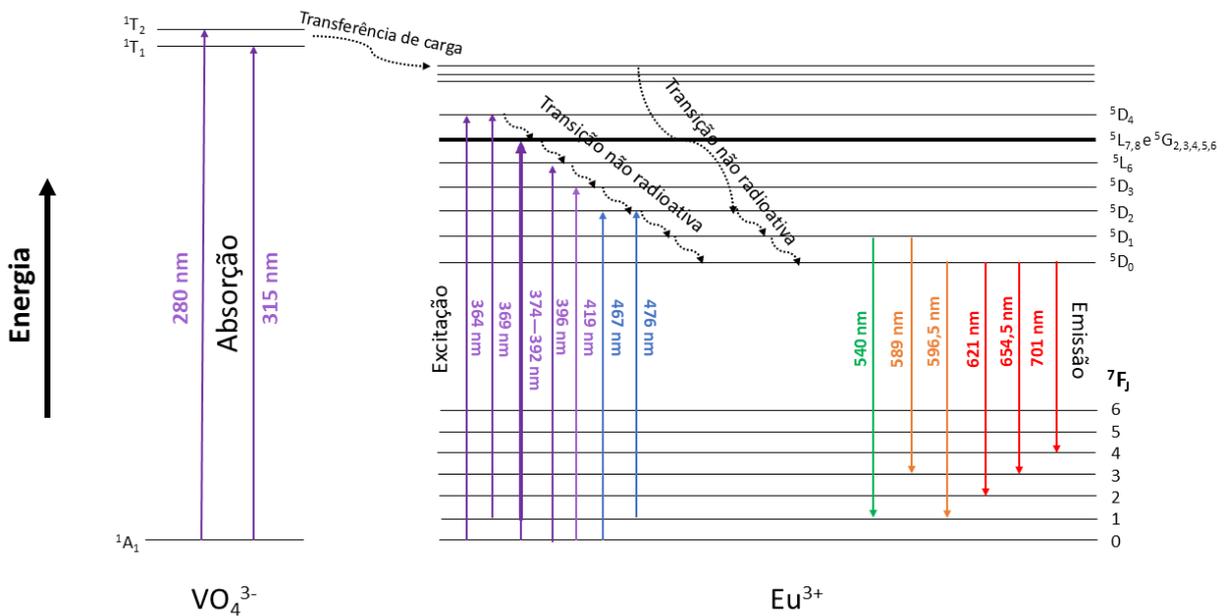


Figura 33: Esboço qualitativo do diagrama de energia das transições no fósforo $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

6.2.3. Fator assimétrico

A razão entre as intensidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é chamada de fator assimétrico (R_{21}) e analisa a distorção da simetria do íon Eu^{3+} no sítio da matriz em que está inserido. Essa razão foi calculada usando a integral dos picos das transições, extraídos dos espectros de emissão das amostras, apresentados nas Figuras 23, 27 e 30, e é apresentada na Figura 34. Ela é comumente estudada pois, enquanto a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é estável quanto à simetria do íon, a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é afetada mesmo por pequenas distorções locais. Assim, de

forma geral, quanto maior R_{21} , mais distante de uma geometria centrossimétrica se encontra o sítio [102]. Apesar disso, o fator assimétrico é mais adequado para estudos da distorção da simetria em materiais com mesma estrutura ou estruturas que apresentem simetria próxima. A própria simetria na qual o íon foi incorporado tem influência significativa no R_{21} ao permitir ou não a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, além de variar significativamente a intensidade dessa transição. Isso leva a exceções à regra geral, com R_{21} grande para algumas simetrias centrossimétricas e pequeno para algumas simetrias sem centro de inversão [46,99].

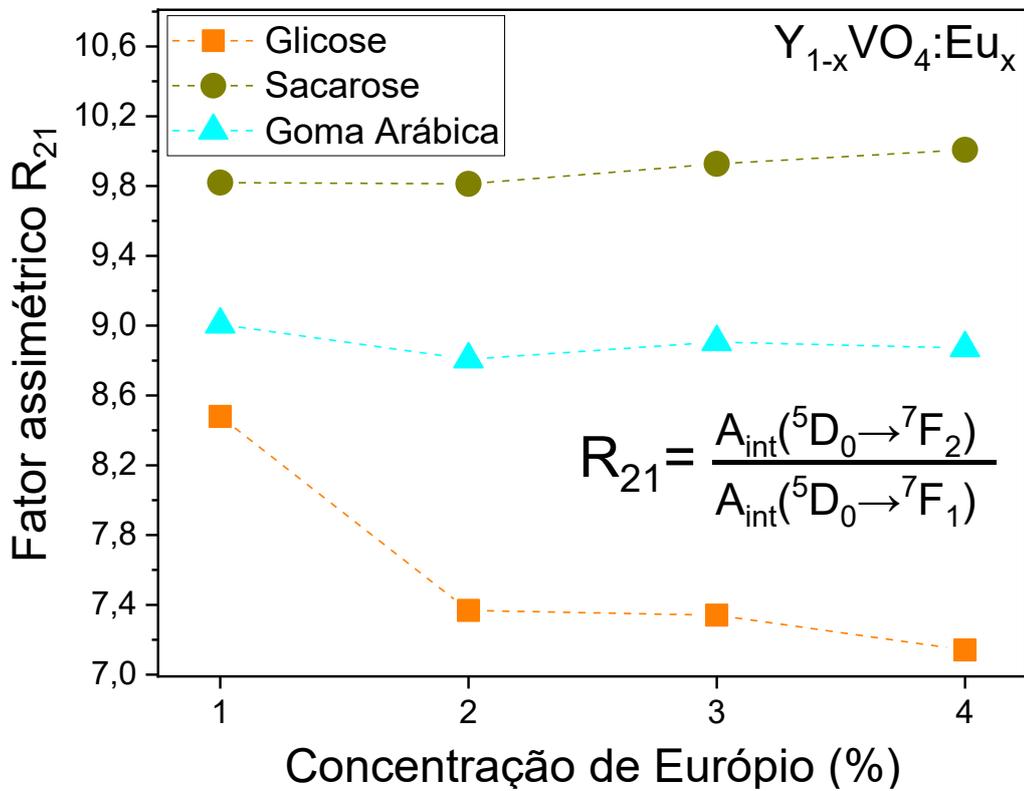


Figura 34: Gráfico do Fator Assimétrico (R_{21}) em função da concentração de Európio no $YVO_4:Eu$ calculado usando as áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ nos espectros de emissão com excitação fixa em 280 nm.

No presente trabalho, então, o fator assimétrico foi usado para inferir condições de distorção ao redor do íon Eu^{3+} de acordo com a dopagem dentro de cada grupo de sacarídeo e, de forma geral, entre os grupos. Para o grupo da glicose, os dados apresentaram uma redução da razão com o aumento da concentração de Európio, sugerindo que o aumento da dopagem promove melhor ajuste dos íons dopantes, levando a uma menor distorção do sítio de forma geral. Apesar disso, se mostrou significativo apenas em relação à amostra com 1% de Európio, com $R_{21}=8,47968$, já que as amostras com 2%, 3% e 4% de Európio tiveram diferença menor que 0,23, com $R_{21}=7,36776$, $R_{21}=7,34091$ e $R_{21}=7,14105$, respectivamente,

próximos aos apresentados por Liao et. al. [103]. Assim, a glicose parece promover uma sutil interação entre sítios em que o íon dopante foi incorporado, levando a um ajuste suave da matriz, o que pode reduzir um pouco a distorção em torno do íon.

Para os fósforos com sacarose, por sua vez, os R_{21} são mais próximos entre si, sem uma amostra tão discrepante, e foi observado um crescimento da razão com o aumento da dopagem, de forma inversa à observada para o grupo da glicose. As razões R_{21} para o grupo da sacarose, iguais a 9,81987, 9,81246, 9,92745 e 10,00719, respectivamente para as concentrações de 1%, 2%, 3% e 4%, são as maiores do presente trabalho e maiores que diversos trabalhos na literatura com esse material [7,14,15,102]. Assim, é sugerido que esse agente quelante promove maior distorção, ainda que bem sutil, com o aumento da dopagem. Isso pode indicar que, de forma oposta à glicose, a sacarose promova maior distanciamento entre os sítios dopados, reduzindo sua influência, destacando mais a distorção em torno do íon com o aumento da dopagem. Essa suposição, quanto à maior interação para a glicose, pode ser derivada da estimativa do tamanho médio do cristalito, que mostrou maior tamanho médio para o grupo da glicose e menor para o grupo da sacarose, com ordem inversa que a vista para o fator assimétrico. Assim, é inferido que o maior tamanho médio do cristalito promova, de forma geral, maior interação entre as partículas para o grupo da glicose e menor para o grupo da sacarose, ainda que seja uma sutil influência. Tal suposição pode também ser a explicação, ao menos parcial, para o quenching luminescente visto no grupo da glicose e a mitigação, ou mesmo ausência, desse efeito quenching no grupo da sacarose. Além disso, ela pode explicar o maior valor médio do grupo da sacarose em relação ao grupo da glicose, que indica distorção inicial maior promovida pela sacarose, como visto no trabalho de Ren et. al. [15] em que também foi observada clara distinção entre os três grupos de YVO_4 :Eu estudados.

Os fósforos com goma arábica, por sua vez, mostraram um comportamento intermediário, tanto em relação à concentração de Európio quanto em relação à média dos R_{21} de cada grupo, com $R_{21}=9,00724$, $R_{21}=8,80702$, $R_{21}=8,90597$ e $R_{21}=8,87158$ respectivamente às concentrações crescentes do dopante. Números próximos entre si, assim como foram os tamanhos do cristalito. Assim, é possível supor que a goma arábica promova uma estrutura do YVO_4 com menor distorção do sítio quanto à incorporação do Európio, não sendo significativamente afetados pela concentração do dopante quando comparados com os outros grupos de sacarídeos estudados, apresentando diferença menor que 0,07 da média dos valores.

6.2.4. Tempo de vida fotoluminescente

A Figura 35 apresenta os gráficos de decaimento da emissão luminescente dos fósforos $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sintetizados com glicose, analisando a partir de comprimentos de onda de excitação e emissão fixos em 280 nm e 621 nm, respectivamente. Todas as análises de tempo de vida luminescente foram feitas em temperatura e pressão ambientes. Nessa figura, também é apresentada a equação usada para o ajuste (exponencial) das curvas, descrita na Equação 6, assim como seu fator de sobreposição R^2 e os tempos de vida (τ) extraídos dos ajustes.

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (6)$$

Com R^2 maior que 0,997, há grande confiabilidade nos tempos de vida obtidos, pela excelente sobreposição entre o ajuste e os dados experimentais. A equação usada para o ajuste das curvas foi a mais simples referente a um decaimento radioativo, na qual a constante ' τ ' é o tempo de vida do decaimento luminescente. Assim, τ é o tempo em que a energia de emissão do material está em 36,8% da intensidade inicial, ou seja, o tempo que leva para a quantidade de elétrons no estado excitado reduzir a 36,8% da quantidade inicial [9]. Assim, esse comportamento exponencial simples indica não haver mais de um processo de decaimento distinto, seja por outro centro emissor ou por outra simetria do íon Eu^{3+} .

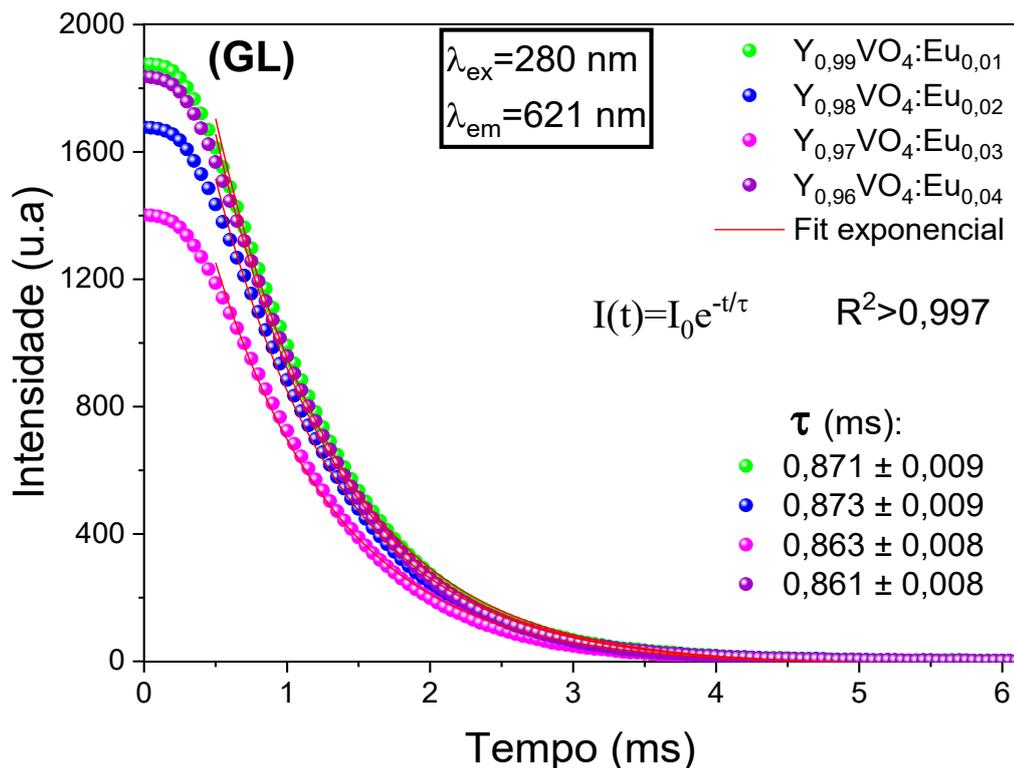


Figura 35: Tempo de vida luminescente das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com glicose.

A partir dos ajustes das curvas, então, foi observado que os tempos de vida de cada amostra se mostraram próximos, estando todos dentro do intervalo da incerteza das outras amostras, sendo o menor τ igual a 0,861 ms, para a amostra com 4% de Európio, e o maior igual a 0,873 ms, para a amostra com 2% de Európio. Os tempos obtidos são similares ao relatado no estudo do nanofósforo de $YVO_4:Eu$ sintetizado por Rivera-Enríquez e Fernández-Orsorio usando a rota de coprecipitação [95]. Eles também apresentam proximidade similar à relatada por Kolesnikov et. al. [7], para os $YVO_4:Eu$ com concentração de 1% a 30% de Európio, sintetizados pelo método Pechini. Como todos os tempos foram iguais, estando dentro da incerteza, é possível interpretar que há certa independência do tempo de vida luminescente em relação à concentração do Európio para essa transição, como afirmado por Binnemans [9] e relatado por Kolesnikov et. al. [7]. Isso indica que a incorporação dos íons de Eu^{3+} no sítio do Y^{3+} , mesmo com a diferença do raio iônico entre eles, não afeta de modo significativo a posição dos níveis de energia nem o índice de refração da matriz YVO_4 [7].

A Figura 36 apresenta os gráficos de decaimento da emissão luminescente dos fósforos $YVO_4:Eu$ sintetizados com sacarose, analisando a partir de comprimentos de onda de excitação e emissão fixos em 280 nm e 621 nm, respectivamente. A figura também apresenta

a equação usada para o ajuste (exponencial) das curvas, descrita na Equação 6, e seu fator de sobreposição R^2 , maior que 0,998, além dos tempos de vida (τ) obtidos a partir dos ajustes.

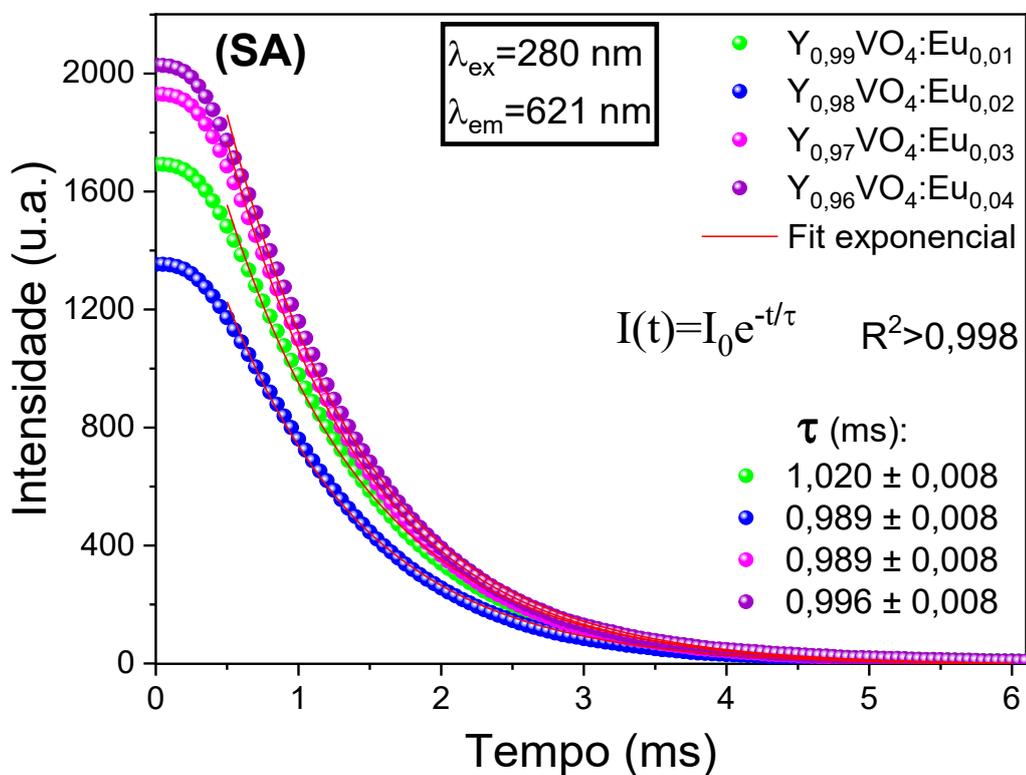


Figura 36: Tempo de vida luminescente das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com sacarose.

De forma similar ao observado para os fósforos sintetizados com glicose, é possível perceber que as amostras de $YVO_4:Eu$ que apresentaram fase secundária tiveram tempos de vida luminescente iguais, com $\tau = 0,989 \pm 0,008$ ms para as amostras com 2% e 3% de Európio e $\tau = 0,996 \pm 0,008$ ms para a amostra com 4%. Isso corrobora a relativa independência do tempo de vida luminescente em relação à concentração do Európio para essa transição, como afirmado por Binnemans [9] e já visto no presente trabalho para os fósforos sintetizados com glicose. Já a amostra com 1% de Európio, que não apresentou fase secundária, teve tempo de vida pouco maior que as outras amostras, igual a $1,020 \pm 0,008$ ms. Esse tempo de vida é claramente distinto do tempo das outras amostras desse grupo, estando fora do intervalo de incerteza das outras amostras, sendo maior que o tempo das outras amostras, e é muito similar ao valor apresentado para a amostra de $YVO_4:Eu$ no estudo de Jia et al. [11]. Isso sugere que a presença de fase espúria nas amostras de $YVO_4:Eu$ pode reduzir de forma sutil o tempo de vida para as amostras, mas a proporção da fase espúria presente não

se mostrou um fator relevante para essa redução na propriedade luminescente. Essa independência da proporção da fase espúria pode estar relacionada à fase espúria não ser formada pelo íon Eu^{3+} nem incorporar o íon luminescente. Dessa forma, uma possível explicação é que a presença da fase espúria sem a incorporação do íon luminescente acelere minimamente os processos de decaimento radioativo nessas amostras ao proporcionar condições diferentes de possíveis armadilhamentos dos elétrons excitados.

A Figura 37 apresenta os gráficos de decaimento da emissão luminescente dos fósforos $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sintetizados com goma arábica, analisando a partir de comprimentos de onda de excitação e emissão fixos em 280 nm e 621 nm, respectivamente. Ela também apresenta o ajuste exponencial das curvas e a equação usada, descrita na Equação 6, assim como seu fator de sobreposição R^2 , maior que 0,998. Além disso, apresenta os tempos de vida (τ) obtidos a partir dos ajustes.

Diferentemente do observado para os outros grupos, os fósforos sintetizados com goma arábica mostraram discrepância significativa entre as diferentes concentrações de Európio. O que sugere que o agente quelante usado promove uma diferença considerável nos processos de armadilhamento para cada amostra. Isso é indicado por haver fase espúria para as amostras de sacarose sem apresentar a mesma discrepância entre os tempos de vida que os apresentados para os fósforos sintetizados com goma arábica. Essa condição diferente promovida pela goma arábica pode advir da sua composição química irregular, que não tem fórmula química definida, diferentemente da glicose e da sacarose, sendo formada por um aglomerado de diversas substâncias químicas (as principais sendo monossacarídeos) em diferentes concentrações [24]. Outro indício dessa maior influência da goma arábica pode ser argumentado por não haver uma relação direta entre o aumento dos tempos de vida para esse grupo e alguma característica analisada para as amostras no presente trabalho.

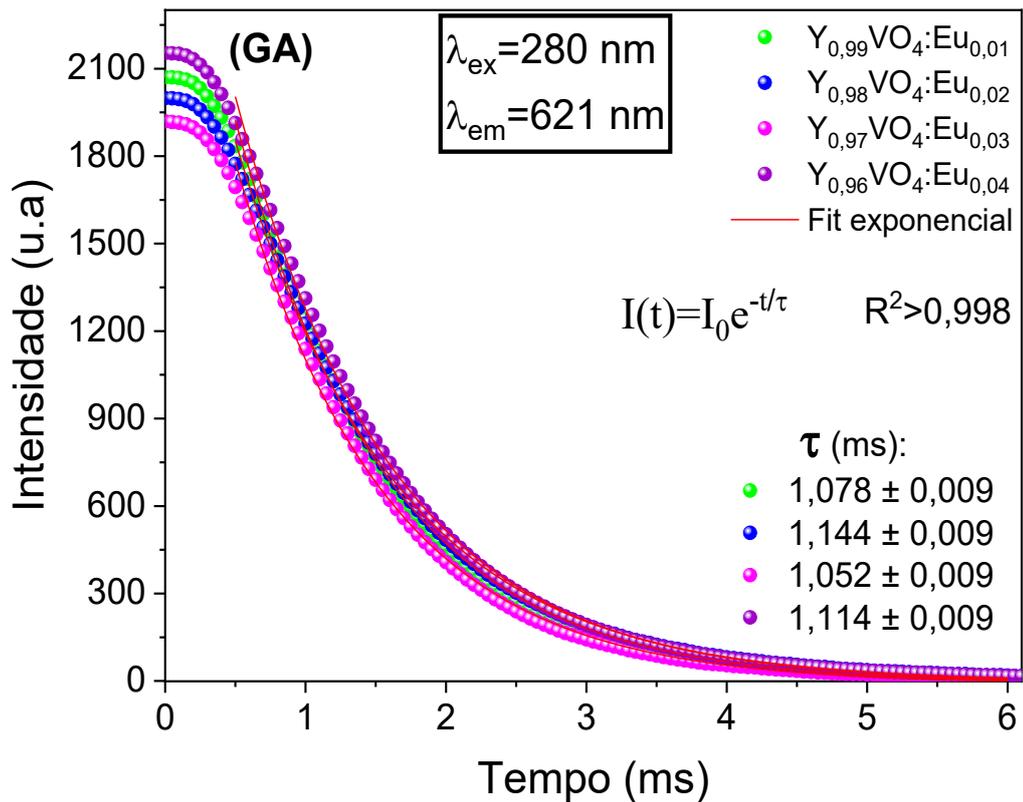


Figura 37: Tempo de vida luminescente das amostras de $YVO_4:Eu$ com diferentes concentrações de Európio sintetizadas com goma arábica.

A ordem decrescente dos tempos de vida obtidos para essas amostras considerando a concentração de Európio na matriz, é: 2% com tempo igual a $1,144 \pm 0,009$ ms; 4% com tempo igual a $1,114 \pm 0,009$ ms; 1% com tempo igual a $1,078 \pm 0,009$ ms; e 3% com tempo igual a $1,052 \pm 0,009$ ms. A tendência observada em função da concentração do dopante se mostrou inversa à vista para o R_{21} e para o tamanho do cristalito, em que foram observados inicialmente um aumento, seguido de uma redução e por fim um novo aumento, ainda que para o R_{21} a variação tenha se apresentado bem mais sutil. Isso sugere que a goma arábica proporciona maior influência do tamanho do cristalito no tempo de vida luminescente do fósforo sintetizado, em que um aumento no tamanho médio proporciona clara redução no tempo de vida. Apesar disso, o aumento observado, em porcentagem, dos tempos de vida se mostrou pequeno, sendo igual a 2,5% entre a amostra com 3% de Európio (menor τ) e a amostra com 1%; igual a 3,3% entre a amostra com 1% de Európio e a amostra com 4%; e igual a 2,7% entre a amostra com 4% de Európio e a amostra com 2% (maior τ). Tomando como referência a amostra com menor tempo de vida (3% de Európio), o acréscimo foi de 2,5%, 5,9% e 8,7% respectivamente, com diferença absoluta menor que 0,12 ms, considerando os intervalos de incerteza das amostras com 2% e 3% de Európio, que

representam a maior diferença no tempo de vida entre as quatro porcentagens do dopante com esse sacarídeo.

Visando comparar não só o tempo de vida entre as diferentes concentrações com cada sacarídeo usado, como também o tempo entre os diferentes sacarídeos, a Tabela 5 apresenta os tempos de vida de todos os fósforos YVO₄:Eu sintetizados. Nela, é possível perceber que os tempos de vida aumentaram com o aumento do grau de complexidade do sacarídeo usado, tendo menor tempo de vida para os fósforos com glicose e maior para os fósforos com goma arábica, mesmo considerando os diferentes tempos de vida para cada concentração de Európio quando usada goma arábica como agente quelante. Apesar de usualmente não ser influenciado pela variação na dopagem, o tempo de vida é influenciado pela síntese do material, variando em função da temperatura de síntese [104], do método de síntese usado [95] ou da presença de um co-dopante [54]. Dessa forma, a variação no agente quelante usado na síntese também pode interferir no tempo de vida luminescente, como aponta o presente trabalho, no qual essa característica também é relatada com clara distinção nos tempos de vida das amostras entre os três sacarídeos usados como agentes quelantes. Enquanto os fósforos sintetizados com glicose apresentaram tempos menores que 1 ms, variando entre 0,85 ms e 0,89 ms, os fósforos com sacarose apresentaram tempos entre 0,98 ms e 1,03 ms, em torno de 1 ms, e os fósforos com goma arábica apresentaram tempos acima de 1 ms, variando entre 1,04 ms e 1,16 ms.

Tabela 5: Tempos de vida luminescente (τ) obtidos dos fósforos de YVO₄:Eu sintetizados com os três sacarídeos em função da concentração do Európio.

Concentração de Európio (%)	Tempos de vida luminescente obtidos τ (ms)		
	Glicose	Sacarose	Goma arábica
1	0,871 ± 0,009	1,020 ± 0,008	1,078 ± 0,009
2	0,873 ± 0,009	0,989 ± 0,008	1,144 ± 0,009
3	0,863 ± 0,008	0,989 ± 0,008	1,052 ± 0,009
4	0,861 ± 0,008	0,996 ± 0,008	1,114 ± 0,009

Como os fósforos sintetizados com goma arábica apresentaram maior tempo de vida, é possível supor que a redução do tempo de vida com a presença de fase espúria, indicada na análise dos fósforos sintetizados com sacarose, só é significativa em relação às amostras com o mesmo processo de síntese incluindo o agente quelante usado. Assim, foi observado que os diferentes sacarídeos usados apresentaram mais influência no tempo de vida do que a

presença de fase espúria. Assim, a glicose e a sacarose podem proporcionar condições de armadilhamento dos elétrons excitados de forma homogênea para toda a amostra independente da concentração do dopante, levando a tempos de vida independentes da concentração do Európio. Já a goma arábica, possivelmente por ter composição irregular, pode proporcionar diferentes condições de armadilhamento para cada amostra sintetizada, levando aos diferentes tempos de vida, sem sobreposição das incertezas. A variação dos tempos de vida também não apresentou relação direta com a concentração do Eu^{3+} , nem com as características estruturais estudadas ou propriedades ópticas analisadas, como excitação e emissão fotoluminescente.

No estudo de Ren et. al. [15], são mostrados tempos de vida iguais a 0,91 ms, 1,02 ms e 1,14 ms, claramente distintos, para os três formatos diferentes de nanofósforos de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ analisados. Esses tempos são muito similares aos obtidos no presente trabalho para os três grupos de sacarídeos. O menor tempo do trabalho de Ren et. al. [15] é muito próximo aos do grupo da glicose, o intermediário é igual ao da amostra com 1% de Európio do grupo da sacarose e o maior é igual ao da amostra com 1% de Európio do grupo da goma arábica. Essa similaridade foi observada ainda que, no presente trabalho, não haja indicação de diferentes formatos para as nanopartículas do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ entre os três grupos de sacarídeos estudados.

6.2.5. Diagrama de cromaticidade

O diagrama de cromaticidade do sistema CIE 1931 (Commission Internationale de L'Eclairage – Comissão Internacional de Iluminação; estabelecido em 1931) é uma descrição pictográfica em 2D da tonalidade da emissão na região do visível de um material [105] e é comumente utilizado para confirmar ou comparar a cor de emissão das amostras estudadas. A Figura 38 apresenta os diagramas de cromaticidade das amostras de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ com as diferentes concentrações de Európio, sintetizadas com os três sacarídeos estudados, feitos a partir dos dados do espectro de emissão das amostras excitadas em 280 nm. Como esperado para o íon Eu^{3+} nessa matriz hospedeira, a figura mostra emissão com tonalidade na região do vermelho para todas as amostras, com pouca diferença. Isso indica pouca influência da concentração de Európio ou do sacarídeo utilizado em relação ao tom de vermelho da emissão das amostras para esse fósforo. Esse comportamento era esperado pela análise dos espectros de emissão e do fator assimétrico, que mostraram intensidade bem maior para a transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e valores próximos para a razão entre essas transições em relação às diferentes concentrações e para cada grupo dos sacarídeos.

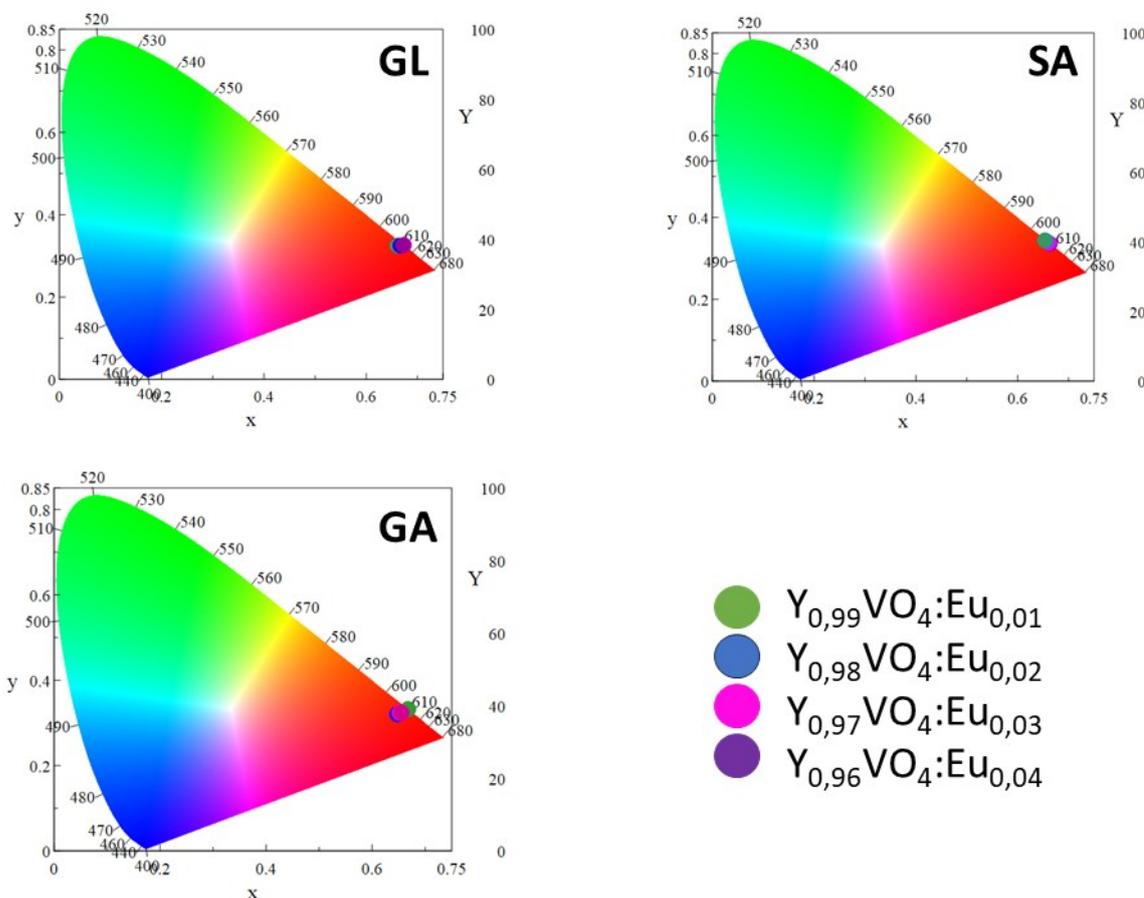


Figura 38: Diagramas de cromaticidade, com excitação fixa em 280 nm, das amostras de $YVO_4:Eu$ sintetizadas com os três sacarídeos estudados.

No entanto, ampliando os diagramas, como mostrado na Figura 39, foi possível observar melhor as mudanças sutis da tonalidade para cada conjunto de amostras. Para os fósforos sintetizados com glicose, foi observado que não houve mudança significativa na coordenada y, enquanto ocorreu uma mudança relativa na coordenada x à medida que a concentração de Európio aumentou, se aproximando da borda do diagrama, aumentando a taxa em relação ao monocromático. Já os fósforos sintetizados com sacarose apresentaram mudança proporcional entre as coordenadas para cada amostra, percorrendo a região próxima à borda em direção a um maior comprimento de onda com o aumento da concentração de Európio. Isso indica haver aumento do comprimento de onda dominante com o aumento da concentração do dopante na matriz, mas similaridade entre a pureza de excitação das amostras. Por sua vez, os fósforos sintetizados com goma arábica apresentaram o

comportamento com maior discrepância entre os três grupos analisados. Apenas a amostra com 1% de Európio se mostrou relativamente próxima à borda do diagrama, enquanto as outras concentrações apresentaram uma aproximação da borda com o aumento da concentração de Európio, ainda que relativamente pequena, mas mais distantes da borda. Como a proximidade à borda se mostrou crescente no sentido nordeste a partir da amostra com 2% de Európio, tanto o comprimento de onda dominante quanto a pureza de excitação apresentaram maior discrepância que as observadas nos outros grupos de sacarídeos, aumentando a pureza de excitação enquanto o comprimento de onda dominante diminuiu.

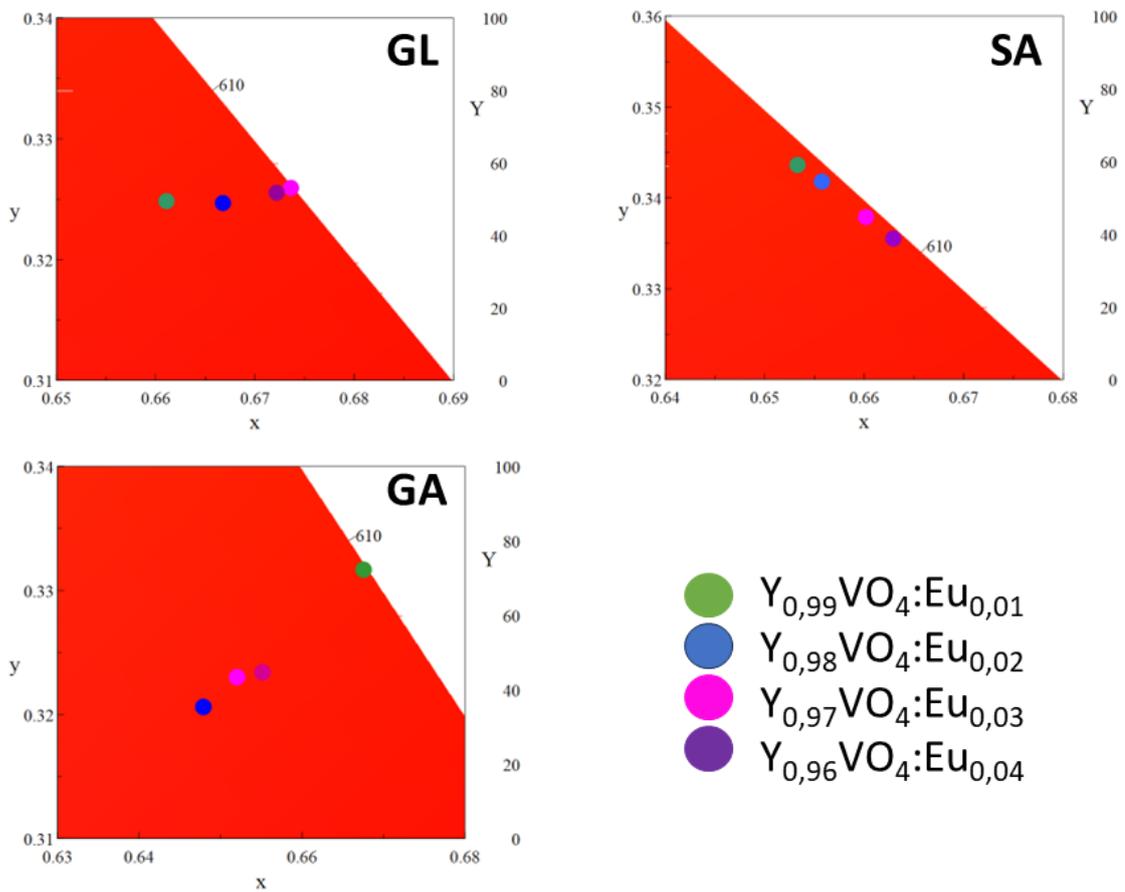


Figura 39: Diagramas de cromaticidade ampliados das amostras de $YVO_4:Eu$.

O comprimento de onda dominante (λ_d) é o comprimento de onda da emissão monocromática teórica referente ao ponto de interseção entre a reta R e a borda do diagrama de cromaticidade. Essa reta R se refere à reta que parte do ponto central do diagrama, referente ao branco monocromático, e passa pelo ponto da emissão da amostra analisada no diagrama [105].

A pureza de excitação (p_e), por sua vez, é a razão entre duas distâncias colineares de dois pontos a partir do ponto central do diagrama de cromaticidade, constituídas a partir da reta que passa pelos três pontos. Essa medida relaciona o ponto central (C), referente ao branco monocromático, o ponto estudado (E), referente ao dado experimental da amostra analisada, e o ponto monocromático (M) na borda do diagrama, considerando o sentido partindo do centro em direção ao ponto do dado experimental, referente a λ_d . A p_e pode ser calculada usando as coordenadas 'x' ou as coordenadas 'y' de cada ponto no diagrama, como mostrada na Equação 7, sendo suficiente usar apenas uma das duas possíveis equações. Por fim, o resultado da razão obtido é multiplicado por 100% para obter-se um resultado em porcentagem, tendo o ponto monocromático na borda representando o 100%. Dessa forma, a p_e indica a porcentagem da cor emitida em relação à referência monocromática por meio da distância entre a cor emitida pelo material e a cor monocromática referente [105].

$$p_e = \frac{x_e - x_c}{x_m - x_c} * 100\% \quad (7)$$

$$p_e = \frac{y_e - y_c}{y_m - y_c} * 100\%$$

Dessa forma, é possível descrever um ponto no diagrama de cromaticidade pelas coordenadas x,y ou pela relação entre λ_d e p_e . Além disso, a p_e também se relaciona com a pureza colorimétrica (p_c), que é uma medida da proporção da luminância cromática pela luminância total de um estímulo de cores e não varia entre os diagramas de cromaticidade referentes [105,106].

A Tabela 6 apresenta os dados retirados do diagrama de cromaticidade, mostrando as coordenadas 'x' e 'y' do sistema CIE e as coordenadas 'z', calculadas pela relação mostrada na Equação 11, além dos λ_d , em nanômetros, e as p_e , em porcentagem. Ela também apresenta os dados da cor vermelha de emissão de duas referências: o fósforo vermelho comercialmente utilizado $Y_2O_2S:Eu$ [3]; e o vermelho do padrão Standart RGB (s-RGB), que é um espaço de identificação de cores, comumente usado como referência para a coloração em displays de televisores de alta definição (HDTV) [107], e computadores e que pode ser descrito pelas coordenadas CIE no diagrama de cromaticidade.

Tabela 6: Dados dos diagramas de cromaticidade das amostras de $YVO_4:Eu$ à excitação de 280 nm, retirados da Figura 38, e das referências do vermelho s-RGB [107] e do fósforo comercial $Y_2O_2S:Eu$ [3] usadas para comparação.

$Y_{1-P}VO_4:Eu_P$	x	y	z	λ_d (nm)	p_e (%)
	Glicose				
P=0,01	0,6611	0,3248	0,0141	613,23	95,83
P=0,02	0,6668	0,3247	0,0085	613,23	97,49
P=0,03	0,6736	0,3259	0,0005	612,71	99,93
P=0,04	0,6722	0,3255	0,0023	612,86	99,37
	Sacarose				
P=0,01	0,6533	0,3436	0,0031	607,09	99,17
P=0,02	0,6558	0,3418	0,0024	607,63	99,35
P=0,03	0,6602	0,3379	0,0019	608,79	99,49
P=0,04	0,6629	0,3355	0,0016	609,53	99,60
	Goma Arábica				
P=0,01	0,6676	0,3317	0,0007	610,76	99,83
P=0,02	0,6479	0,3206	0,0315	615,18	90,60
P=0,03	0,6520	0,3230	0,0250	614,07	92,56
P=0,04	0,6552	0,3234	0,0214	613,87	93,62
	Dados de referência [3,107]				
Vermelho _{s-RGB}	0,6400	0,3300	0,0300	611	-
$Y_2O_2S:Eu$	0,637	0,327	0,036	613	-

A partir dos dados apresentados na Tabela 6, para o grupo da glicose, foi observada diferença muito pequena na coordenada y, a menor entre todos os grupos, com variação máxima de 0,0012 entre as amostras com 2% e 3% de Európio. Já a coordenada x apresentou variação mínima de 0,0014, entre as amostras com 3% e 4% de Európio, e variação máxima de 0,0111, entre as amostras com 1% e 4% de Európio. Essas coordenadas também são próximas às apresentadas em outros estudos do $YVO_4:Eu$, como o de Thakur e Gathania [14] e o de Ltaief et. al. [52], assim como as coordenadas da amostra com 1% de Európio sintetizada com goma arábica. No grupo da sacarose, por sua vez, as coordenadas foram

similares às relatadas por Pinatti et. al. [16]. Os dados do grupo da sacarose mostraram de forma numérica a variação proporcional das duas coordenadas com o aumento da porcentagem de Európio na matriz, tendo, respectivamente, aumento na coordenada x e redução na y. As respectivas diferenças nas coordenadas x e y dessas amostras foram iguais a 0,0025 e 0,0018; 0,0044 e 0,0039; 0,0027 e 0,0024, entre as dopagens de 1% e 2%, 2% e 3%, 3% e 4%, respectivamente. Já no grupo da goma arábica, foi observada pouca diferença entre as amostras com 2%, 3% e 4% de Európio, tendo aumento em ambas as coordenadas com o aumento na dopagem, com as diferenças menores que 0,008 e 0,003 nas coordenadas x e y, respectivamente. No entanto, foram bem discrepantes da amostra com 1% de Európio, como esperado pela Figura 39, que apresentou as menores diferenças em relação a amostra com 4%, iguais a 0,0124 e 0,0083 para as coordenadas x e y, respectivamente.

As coordenadas x,y,z do vermelho monocromático de referência do sistema s-RGB também são apresentadas na Tabela 6. Como a região de coloração do s-RGB se encontra dentro do diagrama CIE com certa distância das bordas [107], a coordenada x do vermelho monocromático do s-RGB é menor que as coordenadas de todas as amostras estudadas, já que elas se encontram próximas à borda do diagrama. Já a coordenada y se mostrou intermediária em relação aos dados apresentados, sendo maior que a de todos os fósforos sintetizados com glicose e menor que a de todos os sintetizados com sacarose. Além disso, é intermediária em relação aos fósforos sintetizados com goma arábica, sendo menor que a da amostra com 1% de Európio e maior que a das amostras com 2%, 3% e 4%. As coordenadas x,y,z da emissão do fósforo vermelho comercial $Y_2O_2S:Eu$, retiradas do artigo de Shao et. al. [3], são próximas às do vermelho do s-RGB, apenas um pouco menores, se afastando sutilmente da borda. Essa referência apresentou coordenada y intermediária e coordenada x menor dentre todas, com igual análise que a feita em relação ao vermelho do s-RGB. Assim, essa pequena diferença, tanto para o padrão vermelho do s-RGB quanto para o fósforo $Y_2O_2S:Eu$ comercialmente utilizado, corroboraram que todas as amostras se apresentaram como boa opção como material sintetizado por rota mais ecológica para possível aplicação em LEDs.

As coordenadas x,y,z vêm da normalização dos parâmetros de tri-estímulo 'X,Y,Z', exposta nas Equações 8, 9 e 10, referentes a cálculos de sensibilidade a estímulos nas regiões de comprimento de onda equivalentes ao vermelho, verde e azul. No entanto, a análise da tonalidade utiliza apenas as coordenadas 'x,y', já que a coordenada 'z' pode ser diretamente extraída da relação apresentada na Equação 11 [105,108,109].

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (8)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (9)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (10)$$

$$x + y + z = 1 \quad (11)$$

Quanto aos λ_d , todos os fósforos apresentaram valores esperados, na região do vermelho próximo ao laranja, variando entre 607 nm e 615,2 nm, o que, em conjunto com as p_e , corroboram a proximidade da tonalidade de emissão de todas as amostras. Apesar disso, os dados para cada grupo de sacarídeo se mostraram bem distintos, apresentando os menores λ_d para o grupo da sacarose e os maiores para o da goma arábica. A única exceção observada foi da amostra com 1% de Európio sintetizada com goma arábica que, tendo λ_d igual a 610,76 nm, se apresentou menor que todos os fósforos sintetizados com glicose.

Os fósforos do grupo da glicose apresentaram λ_d próximos, variando de 613,23 nm, para as amostras com 1% e 2% de Európio, a 612,71 nm, para a amostra com 3% de Európio. Assim, as amostras com 1% e 2% de Európio se mostraram colineares em relação ao vermelho monocromático referente, indicando apresentar a mesma linha de tonalidade mudando sutilmente apenas a sua “suavidade” em relação a um vermelho “fraco” ou “forte” a partir da mudança da p_e . Já para os fósforos sintetizados com sacarose, como esperado, λ_d aumentou suavemente com o aumento da concentração. Com menor λ_d igual a 607,09 nm, para a amostra com 1% de Európio, aumentou em 0,54 nm, 1,16 nm e 0,74 nm respectivamente entre cada par crescente da porcentagem de Európio presente (1 e 2, 2 e 3, 3 e 4), com maior λ_d igual a 609,53 nm para a amostra com 4% de Európio. Os fósforos sintetizados com goma arábica, por sua vez, apresentaram λ_d próximos entre as amostras com 2%, 3% e 4% de Európio, variando em 1,31 nm entre 615,18 nm para a amostra com 2% e 613,87 nm para a amostra com 4% e mais distantes em relação à amostra com 1%, com diferença mínima de 3,11 nm para a amostra com 4%, a mais próxima.

Já em relação aos λ_d dos vermelhos de referência, foi verificado que eles se encontraram em posições intermediárias entre os grupos das amostras, com λ_d maiores que os do grupo da sacarose e menores que os do grupo da goma arábica, em que a exceção única foi para a amostra dopada com 1% de Európio. Já em relação ao grupo da glicose, o λ_d do

vermelho s-RGB se mostrou menor, enquanto o λ_d do fósforo $Y_2O_2S:Eu$ se mostrou intermediário, sendo menor que o das amostras com 1% e 2% de Európio e maior que o das amostras com 3% e 4%. Assim, corroborando a possível aplicação dos fósforos sintetizados em LEDs e displays, considerando que todas as amostras estiveram dentro de um pequeno intervalo de tolerância em relação às referências no mercado.

As p_e mostraram proximidade da borda para todos os fósforos, sendo todas acima de 90%, e acima de 95% para o grupo da glicose e de 99% para o da sacarose. Para o grupo da glicose, foram observadas p_e intermediárias entre os três grupos, e crescentes com a dopagem do Európio, chegando a um máximo de 99,93% para a amostra com 3% de Európio. Essa p_e foi a única acima de todas as p_e do grupo da sacarose, sendo também a mais próxima do 100% entre todos os fósforos sintetizados. Para o grupo da sacarose, por sua vez, todas as p_e foram acima de 99% e crescentes com a concentração de Európio, assim como os λ_d , partindo de 99,17% para a amostra com 1% de Európio até o máximo de 99,60% para a amostra com 4%. Assim, pode-se inferir que utilizar a sacarose como agente quelante promove emissão de um vermelho mais “forte” com o aumento da concentração do Európio no $YVO_4:Eu$. Já no grupo da goma arábica, foram observados os comportamentos esperados. A amostra com 1% de Európio, muito próxima a borda, apresentou p_e igual a 99,83%, que é menor apenas que a amostra com 3% sintetizada com glicose. Já as amostras com 2%, 3% e 4% de Európio apresentaram as p_e mais distantes da borda entre todas as amostras, mas crescentes com o aumento da dopagem de Európio, ainda que menores que 94%.

Com a análise dos dados, então, o uso de sacarídeos como agentes quelantes na síntese do $YVO_4:Eu$ pela rota sol-gel modificada, mais ecológica, se mostrou muito promissor, com síntese da fase desejada e emissão esperada na região do vermelho com boa intensidade para todas as amostras. Apesar disso, cada sacarídeo exige condições de síntese levemente diferentes. A temperatura de calcinação usada foi suficiente para a formação de fase única do material com pequena concentração de Európio apenas quando usada glicose. Já a sacarose apresentou condição suficiente para porcentagem menor que 2% do dopante, mas promoveu aumento da intensidade de emissão com o aumento da concentração de Európio e tonalidade muito próxima ao vermelho monocromático, independente da porcentagem do dopante. Para a goma arábica, por sua vez, ainda que não tenha formado fase única, levou a um maior tempo de vida luminescente para o fósforo $YVO_4:Eu$. Assim, cada sacarídeo indicou melhor atividade para alguma propriedade do fósforo em comparação com os outros, enquanto possibilitou formação do material desejado para concentrações até 4% de Európio.

7. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi estudada a influência da variação da concentração do Európio nas propriedades estruturais e ópticas do $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ e a influência do sacarídeo usado como agente quelante na síntese pela rota sol-gel modificada. Os resultados estruturais permitem concluir boa aplicabilidade dos sacarídeos como agentes quelantes ecológicos nessa síntese, enquanto os resultados fotoluminescentes sugerem boa aplicabilidade dos fósforos em LEDs ou outros dispositivos luminosos.

A partir das análises dos padrões de DRX, as condições de síntese utilizadas se mostraram ideais para a glicose, ao formar fase única em todas as amostras e para a sacarose com até 1% de dopagem ao formarem o YVO_4 com fase única. No entanto, levaram à formação de pequena fase espúria do Y_2O_3 , no grupo da sacarose, a partir de 2% de Európio. Já para a goma arábica, se faz necessário alguns ajustes nas condições pois, ainda que tenha sido formada fase do YVO_4 em proporção dominante, foi apresentada pequena proporção de fase espúria do $\text{Y}_{10}\text{V}_2\text{O}_{20}$ para todas as amostras. Apesar da presença de fases espúrias, as estimativas de tamanho médio do cristalito por meio da equação de Scherrer indicaram que todas as amostras sintetizadas são nanométricas, com estimativas abaixo de 100 nm. As amostras dopadas apresentaram média das estimativas em torno de 66 nm, 41 nm e 51,75 nm para os grupos da glicose, da sacarose e da goma arábica, respectivamente. As amostras de YVO_4 apresentaram tamanhos próximos às respectivas médias em cada grupo. Assim, sugerindo menor aglomeração das células unitárias para formação do cristalito promovida pela sacarose, enquanto a glicose promove maior aglomeração levando a um maior cristalito médio. O refinamento Rietveld mostrou parâmetros estruturais muito próximos à referência, tendo diferença menor que 0,2%, e boa confiabilidade com fator de qualidade de ajuste χ^2 menor que 1,9 para ambas as amostras analisadas.

Os espectros de excitação dos grupos da glicose e da goma arábica mostraram quenching luminescente na banda de sobreposição entre os dois processos permitidos de excitação: a absorção do grupo aniônico VO_4^{3-} e a transferência de carga do Oxigênio para o Európio; que se repetiram no espectro de emissão, com maior intensidade para a amostra com 1% de Európio em ambos os grupos. Já para os fósforos com fase espúria de Y_2O_3 do grupo da sacarose, enquanto a intensidade de excitação aumentou junto com a proporção da fase espúria, a de emissão reduziu, tendo a amostra com 2% de Európio apresentado maior excitação e menor emissão, enquanto a amostra com 4% apresentou menor excitação e maior

emissão. O fator assimétrico, por sua vez, apresentou uma relação inversa com o tamanho do cristalito, comparando os grupos de sacarídeos, tendo maiores valores para o grupo da sacarose e menores para o da glicose. Dentro de cada grupo, no entanto, foi observado um comportamento de transição entre os grupos. Enquanto os R_{21} do grupo da sacarose aumentaram com a concentração de Európio, os da goma arábica oscilaram em torno de um valor médio intermediário entre os três grupos de sacarídeos e os da glicose diminuíram com o aumento da dopagem. Isso indica que cada sacarídeo promoveu um ambiente levemente diferente em torno do íon dopante, sendo distorcido de formas diferentes em função da concentração de Európio. A análise dos espectros de emissão e do fator assimétrico mostraram a presença das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ características do Európio em todos os fósforos, com mesma ordem de intensidade e proporções próximas sem mudanças significativas. Assim, indicando a incorporação do Eu^{3+} no sítio do Y^{3+} da estrutura zirconita do YVO_4 .

O tempo de vida luminescente, por sua vez, mostrou um comportamento relacionado ao grau de complexidade dos sacarídeos, com os tempos de todos os fósforos perto de 1 ms, mas claramente distintos para cada grupo. Para o grupo da glicose, foi observada maior estabilidade quanto à concentração de Európio, com tempos de vida iguais entre si e menores que 1 ms, sendo os menores entre os grupos. Para o da sacarose, por sua vez, os tempos foram próximos entre si, mas nem todos iguais, em torno de 1 ms. Já para o da goma arábica, foram observados os maiores tempos de vida, todos acima de 1 ms, claramente distintos entre si. Os tempos para esse grupo, diferentemente dos outros, mostraram influência significativa da concentração do dopante, sem nenhuma sobreposição dos intervalos de incerteza.

Os diagramas de cromaticidade, por fim, comprovaram a emissão esperada na região do vermelho com tonalidades próximas entre todos os fósforos, indicando que tanto a concentração de Európio quanto o agente quelante usado não interferem de forma significativa na tonalidade emitida pelos fósforos $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. As tonalidades também se mostraram muito próximas ao monocromático e aos vermelhos de referência, tanto do padrão RGB quanto do fósforo comercialmente utilizado $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, corroborando a proposta de boa aplicabilidade em LEDs ou outros dispositivos luminosos.

8. PERSPECTIVAS DE ESTUDOS

Considerando as análises feitas no presente trabalho e as análises que ainda podem ser realizadas, há o planejamento de aprofundar os estudos das propriedades dos materiais sintetizados e de trabalhar com outros íons terras raras dopantes. Assim, alguns pontos para futuros estudos são:

- Sintetizar amostras de $YVO_4:Eu$ com fase única usando sacarose e goma arábica como agentes quelantes.
- Analisar a estrutura e composição química da goma arábica usada como agente quelante e os materiais sintetizados com ela.
- Testar outros sacarídeos como agentes quelantes na síntese com fase única do $YVO_4:Eu$, como a maltodextrina.
- Sintetizar e analisar amostras de $YVO_4:Ln$ pela rota sol-gel modificada com a glicose como agente quelante, com outros íons lantanídeos, como o Cério e o Térbio.
- Reproduzir as análises realizadas no presente estudo para todos os grupos de amostras de $YVO_4:Ln$ que forem sintetizados com fase única.
- Ampliar as análises estruturais das amostras vistas no presente trabalho por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Fluorescência de Raios X (XRF), Absorção de raios X próximo à estrutura da borda (XANES).
- Realizar análises estruturais térmicas como Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) ou Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- Ampliar as análises luminescentes das amostras vistas no presente trabalho por meio de absorção fotoluminescente, Luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL) e espectroscopia fotoluminescente (excitação e emissão) sob variação da temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Huignard, T. Gacoin, J. Boilot, Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1090–1094.
<https://doi.org/10.1021/cm990722t>.
- [2] P. Kumari, P.K. Baitha, J. Manam, Structural and photoluminescence properties of red-light emitting YVO₄:Eu³⁺ phosphor synthesized by combustion and solid-state reaction techniques: a comparative study, *Indian J. Phys.* 89 (2015) 1297–1306.
<https://doi.org/10.1007/s12648-015-0712-x>.
- [3] J. Shao, J. Yan, X. Li, S. Li, T. Hu, Novel fluorescent label based on YVO₄: Bi³⁺, Eu³⁺ for latent fingerprint detection, *Dye. Pigment.* 160 (2019) 555–562.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.033>.
- [4] C.-K. Wu, S. Zou, C.-W. Peng, S.-W. Gu, M.-F. Ni, Y.-L. Zeng, H. Sun, X.-H. Zhang, X.-D. Su, Improving the UV-light stability of silicon heterojunction solar cells through plasmon-enhanced luminescence downshifting of YVO₄:Eu³⁺, Bi³⁺ nanophosphors decorated with Ag nanoparticles, *J. Energy Chem.* 81 (2023) 212–220.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.01.050>.
- [5] A.K. Levine, F.C. Palilla, A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (YVO₄:Eu) for color television, *Appl. Phys. Lett.* 5 (1964) 118–120.
<https://doi.org/10.1063/1.1723611>.
- [6] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [7] I.E. Kolesnikov, D. V. Tolstikova, A. V. Kurochkin, S.A. Pulkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov, Concentration effect on photoluminescence of Eu³⁺-doped nanocrystalline YVO₄, *J. Lumin.* 158 (2015) 469–474.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.024>.
- [8] Z. Huang, L. Zhang, W. Pan, Synthesis, structure, elastic properties, lattice dynamics and thermodynamics of YVO₄ polymorphs from experiments and density functional theory calculation, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 544–549.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.031>.
- [9] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [10] I.P. Sahu, D.P. Bisen, N. Brahme, Europium doped di-calcium magnesium di-silicate orange–red emitting phosphor by solid state reaction method, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 8 (2015) 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.02.007>.
- [11] G. Jia, Y. Song, M. Yang, Y. Huang, L. Zhang, H. You, Uniform YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) nanocrystals: Solvothermal synthesis and luminescence properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 31 (2009) 1032–1037. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.11.012>.
- [12] M.S.C. de Oliveira, A.J.S. Silva, W.S. Silveira, I. de F. Gimenez, M.V. do. S. Rezende, Red emission enhancement in YVO₄:Eu³⁺ nanoparticle by changing the complexing agent in modified sol-gel route, *Opt. Mater. (Amst)*. 138 (2023) 113741. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113741>.
- [13] W. Piotrowski, L. Dalipi, K. Elzbieciak-Piecka, A. Bednarkiewicz, B. Fond, L. Marciniak, Self-Referenced Temperature Imaging with Dual Light Emitting Diode Excitation and Single-Band Emission of AVO₄:Eu³⁺ (A=Y, La, Lu, Gd) Nanophosphors, *Adv. Photonics Res.* 3 (2022) 2100139. <https://doi.org/10.1002/adpr.202100139>.
- [14] S. Thakur, A.K. GATHANIA, Synthesis and Characterization of YVO₄-Based Phosphor Doped with Eu³⁺ Ions for Display Devices, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 3444–3449. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3884-4>.
- [15] Q.F. Ren, B. Zhang, S.H. Chen, S.L. Wang, Q. Zheng, Y. Ding, H.S. Qian, Z. Jin, Amine salts assisted controllable synthesis of the YVO₄:Eu³⁺ nanocrystallines and their luminescence properties, *Phys. B Condens. Matter.* 557 (2019) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.042>.
- [16] I.M. Pinatti, C.C. de Foggi, M.D. Teodoro, E. Longo, A.Z. Simões, I.L. Viana Rosa, YVO₄:RE (RE = Eu, Tm, and Yb/Er) nanoparticles synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method for photoluminescence application, *Eclét. Quim.* 47 (2022) 39–49. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v47.1SI.2022.p39-49>.

- [17] A.N.S. Braga, R.R. Menezes, H.L. Lira, G.A. Neves, J.F. Duarte-Neto, Síntese de mulita pelo processo sol-gel : Uma revisão da literatura, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 2 (2014) 60–73.
- [18] A. Dehghanhadikolaei, J. Ansary, R. Ghoreishi, Sol-gel process applications: A mini-review, *Proc. Nat. Res. Soc.* 2 (2018) 0–11. <https://doi.org/10.11605/j.pnrs.201802008>.
- [19] M. Catauro, S.V. Cipriotti, Characterization of Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Method for Biomedical Implementations. A Critical Review, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1788_1-1788_23. <https://doi.org/10.3390/ma14071788>.
- [20] N.S. Ferreira, R.S. Angélica, V.B. Marques, C.C.O. De Lima, M.S. Silva, Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO₂ nanoparticles, *Mater. Lett.* 165 (2016) 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.107>.
- [21] Z. Wang, G.M. Kale, M. Ghadiri, Sol-gel production of Ce 0.8 Gd 0.2 O 1.9 nanopowders using sucrose and pectin as organic precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2863–2868. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05303.x>.
- [22] N. Osman, A. Abdul Samat, A.N. Che Mat, N.I. Abd Malek, J. Andas, Chelating agent size effect on thermal decomposition, phase formation and morphology characteristics of Y³⁺ doped Ba(Ce,Zr)O₃ ceramics powder prepared by a sol-gel process, *Ceram. Int.* 48 (2022) 2289–2297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.007>.
- [23] I. da S. Carvalho, Estudo das propriedades estruturais e luminescentes dos compostos Gd₃Al₅O₁₂ e (Y_{3-x}Gdx)Al₅O₁₂ dopados com európio produzidos pelo sol-gel modificado, Universidade Federal de Sergipe, 2021. <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/14720>.
- [24] N. Prasad, N. Thombare, S.C. Sharma, S. Kumar, Gum arabic – A versatile natural gum: A review on production, processing, properties and applications, *Ind. Crops Prod.* 187 (2022) 115304. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115304>.
- [25] F.O.M. Da Silva Abreu, N.A. Da Silva, M. De Sousa Sipaubá, T.F.M. Pires, T.A. Bomfim, O.A. De Castro Monteiro, M.M. De Camargo Forte, Chitosan and gum Arabic nanoparticles for heavy metal adsorption, *Polimeros*. 28 (2018) 231–238. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02317>.
- [26] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique

- for materials synthesis, *Mater. Horizons*. 3 (2016) 91–112.
<https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [27] F. Trindade, M.J. Politi, *Sol-Gel Chemistry—Deals With Sol–Gel Processes*, in: *Nano Des. Smart Gels*, Elsevier, 2019: pp. 15–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814825-9.00002-3>.
- [28] P.A.K. Nair, W.L. Vasconcelos, K. Paine, J. Calabria-Holley, A review on applications of sol-gel science in cement, *Constr. Build. Mater.* 291 (2021) 123065.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123065>.
- [29] P. Innocenzi, Sol-gel processing for advanced ceramics, a perspective, *Open Ceram.* 16 (2023) 100477. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100477>.
- [30] F.J.R. Tavares, M.S.C. de Oliveira, A.J.S. Silva, I. de F. Gimenez, V.C. Teixeira, N.S. Ferreira, M.V. do S. Rezende, Investigation of X-ray excited optical luminescence properties of Er, Nd-doped YVO₄ phosphors using a hard X-ray beam, *Opt. Mater. X.* 21 (2024) 100294. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100294>.
- [31] *Handbook of Modern Coating Technologies*, Elsevier, 2021.
<https://doi.org/10.1016/C2012-0-06251-5>.
- [32] M. Lee, *X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH: From Fundamentals to Applications*, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315365282>.
- [33] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, in: *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods*, Elsevier, 2016: pp. 81–124.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- [34] E.S. Ameh, A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 105 (2019) 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- [35] S. Shionoya, Photoluminescence, in: *Lumin. Solids*, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 95–133. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5361-8_3.
- [36] S. Patil, Chapter 10 Luminescence: Phenomena, Applications and Materials, *Luminescence*. (2021) 227–232. <https://doi.org/10.1515/9783110676457-010>.
- [37] R. Indrakanti, V. Brahmaji Rao, Chapter 9 Theory of Luminescence and Materials,

- Luminescence. (2021) 215–226. <https://doi.org/10.1515/9783110676457-009>.
- [38] V.P. Gribkovskii, Theory of Luminescence, in: *Lumin. Solids*, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 1–43. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5361-8_1.
- [39] P.T. So, C.Y. Dong, Fluorescence Spectrophotometry, in: *Encycl. Life Sci.*, Wiley, 2001: pp. 187–190. <https://doi.org/10.1038/npg.els.0002978>.
- [40] T. Aoki, Photoluminescence, in: *Opt. Prop. Mater. Their Appl.*, Wiley, 2019: pp. 157–202. <https://doi.org/10.1002/9781119506003.ch6>.
- [41] D.J. Jovanović, Lanthanide-doped orthovanadate phosphors: Syntheses, structures, and photoluminescence properties, in: *Spectrosc. Lanthan. Doped Oxide Mater.*, Elsevier, 2020: pp. 235–291. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102935-0.00006-X>.
- [42] V.B. Pawade, V. Chopra, S.J. Dhoble, Introduction to electronic spectroscopy of lanthanide, properties, and their applications, in: *Spectrosc. Lanthan. Doped Oxide Mater.*, Elsevier, 2020: pp. 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102935-0.00001-0>.
- [43] M. Cadatal-Raduban, A. Yoshikawa, L.V. Mui, M.H. Pham, T. Shimizu, N. Sarukura, T. Togashi, K. Yamanoi, Investigation of cross luminescence in lanthanum fluoride as a potential fast-response scintillator, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020). <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab887b>.
- [44] J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, (2010) 1–45. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3.
- [45] A. De Bettencourt-Dias, Introduction to Lanthanide Ion Luminescence, *Lumin. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.* 9781119950 (2014) 1–48. <https://doi.org/10.1002/9781118682760.ch01>.
- [46] P.A. Tanner, Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5090–5101. <https://doi.org/10.1039/c3cs60033e>.
- [47] W.O. Milligan, L.W. Vernon, Crystal structure of heavy metal orthovanadates, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 145–148. <https://doi.org/10.1021/j150493a028>.
- [48] R.J. Wiglusz, A. Bednarkiewicz, W. Streck, Role of the sintering temperature and

- doping level in the structural and spectral properties of eu-doped nanocrystalline YVO₄, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 1180–1186. <https://doi.org/10.1021/ic202444s>.
- [49] T. MOELLER, THE LANTHANIDES, in: *Chem. Lanthanides*, Elsevier, 1973: pp. 1–101. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-018878-2.50005-2>.
- [50] M. Oshikiri, M. Boero, A. Matsushita, J. Ye, Water adsorption onto y and v sites at the surface of the YVO₄ photocatalyst and related electronic properties, *J. Chem. Phys.* 131 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3170928>.
- [51] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO₄ at high pressure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 3–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.064109>.
- [52] W. Ltaief, A. Mbarek, M. El-ghozzi, H. Naïli, D. Zambon, New solid solution ceramics $\text{Li}_x\text{Y}_{1-y}\text{Eu}_y(\text{VO}_4)_{1-x}\text{F}_4x$ ($0 < x \leq 0.1$; $0 < y \leq 0.2$): Synthesis, structural characterization and luminescence properties, *J. Solid State Chem.* 284 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121223>.
- [53] M.N. Getz, O. Nilsen, P.A. Hansen, Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO₄: Ln³⁺ (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) thin films made by atomic layer deposition, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46694-8>.
- [54] R. Wangkhem, N.S. Singh, N.P. Singh, S.D. Singh, L.R. Singh, Facile synthesis of re-dispersible YVO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Dy³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺) nanocrystals: Luminescence studies and sensing of Cu²⁺ ions, *J. Lumin.* 203 (2018) 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.064>.
- [55] V.A. Medvedev, D. V. Mamonova, I.E. Kolesnikov, A.R. Khokhlova, M.D. Mikhailov, A.A. Manshina, Synthesis and luminescence properties of YVO₄: Nd³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺ nanoparticles, *Inorg. Chem. Commun.* 118 (2020) 107990. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107990>.
- [56] S. Zhang, J. Gu, G. Jia, Z. Liu, Effect of annealing on the spectroscopy performance of YVO₄:Ce³⁺ single crystals, *Opt. Mater. (Amst)*. 39 (2015) 178–181. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.022>.
- [57] L.T. Denisova, L.G. Chumilina, V.M. Denisov, High-temperature heat capacity of

- YVO₄, *Phys. Solid State*. 56 (2014) 2387–2389.
<https://doi.org/10.1134/S1063783414120105>.
- [58] K.S. Gavrichev, M.A. Ryumin, A. V. Tyurin, V.M. Gurevich, L.N. Komissarova, Heat capacity and thermodynamic functions of YVO₄ in the 13–347 K region, *Russ. J. Inorg. Chem.* 55 (2010) 1935–1939. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120181>.
- [59] D.A. Hora, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, D. V. Sampaio, B.J.A. Moulton, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Effect of the amounts of Li⁺ additive on the luminescence properties of LiBaPO₄:Eu phosphor, *Opt. Mater. (Amst)*. 89 (2019) 329–333.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.044>.
- [60] S. Lai, T. Hu, M.S. Molokeev, Z. Xia, Photoluminescence tuning in Ba₃ScB₃O₉:Eu²⁺ phosphor by crystal-site engineering, *Phys. Open*. 8 (2021) 100077.
<https://doi.org/10.1016/j.physo.2021.100077>.
- [61] S.A. Barcellos Lins, J. Humberto Zani, J. Teixeira De Assis, Caracterização de fósforos de lâmpadas fluorescentes através de espectroscopia por fluorescência de raios-x, *I Encontro Eng. Ciência Mater. e Inovação Do Estado Do Rio Janeiro*. 5 (2015) 2–6.
- [62] Y. Luo, Y. Chen, L. Li, J. Chen, T. Pang, L. Chen, H. Guo, Three-mode fluorescence thermometers based on double perovskite Ba₂GdNbO₆:Eu³⁺, Mn⁴⁺ phosphors, *Ceram. Int.* 49 (2023) 38007–38014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.131>.
- [63] N.R. Jha, S. Singh, P.D. Chakrawarti, N. Agrawal, Effect of Europium Concentration on Photoluminescence Properties of Nano Cubic Crystalline Y₂O₃:Eu Phosphor, *Semicond. Optoelectron.* 41 (2022) 468–475.
<https://www.bdtgd.cn/article/view/358/468.php>.
- [64] R.A. Sá Ferreira, S.S. Nobre, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, L.D. Carlos, O.L. Malta, A theoretical interpretation of the abnormal 5D₀→7F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate, *J. Lumin.* 121 (2006) 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044>.
- [65] P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, I.S. Carvalho, M. V. Marcos, Luminescence varied by selective excitation in Eu³⁺, Tb³⁺-doped LiSrPO₄ phosphors for W-LEDs applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 96 (2019) 109369.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109369>.

- [66] L. Mentasti, N. Martínez, I.A. Zucchi, M. Santiago, G. Barreto, Development of a simple process to obtain luminescent YVO₄:Eu³⁺ nanoparticles for Fiber Optic Dosimetry, *J. Alloys Compd.* 829 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154628>.
- [67] T. Chen, K. Li, H. Mao, Y. Chen, J. Wang, Preparation and Upconversion Emission Investigation of the YVO₄: Yb³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ Nanomaterials and Their Coupling with the Au Nanoparticles, *Cryst. Res. Technol.* 55 (2020) 3–8.
<https://doi.org/10.1002/crat.202000001>.
- [68] W.S. Silveira, P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ doped in Y₃Al₅O₁₂ phosphors, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153651.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153651>.
- [69] Z. Xia, D. Chen, M. Yang, T. Ying, Synthesis and luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺,Bi³⁺ phosphor with enhanced photoluminescence by Bi³⁺ doping, *J. Phys. Chem. Solids.* 71 (2010) 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.10.016>.
- [70] A. Ćirić, Ł. Marciniak, M.D. Dramićanin, Self-referenced method for the Judd–Ofelt parametrisation of the Eu³⁺ excitation spectrum, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–10.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-04651-4>.
- [71] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin, Synthesis and luminescent properties of nanosized YVO₄:Ln (Ln = Sm, Dy), *J. Alloys Compd.* 457 (2008) 61–65.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.134>.
- [72] B.F. Dos Santos, R.M. Araujo, M.E.G. Valerio, M.V.D.S. Rezende, Optical spectroscopy study of YVO₄:Eu³⁺ nanopowders prepared by the proteic sol-gel route, *Solid State Sci.* 42 (2015) 45–51.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.03.006>.
- [73] M.A. Gabal, A.A. Al-Juaid, S.M. Al-Rashed, M.A. Hussein, F. Al-Marzouki, PSynthesis, characterization and electromagnetic properties of Zn-substituted CoFe₂O₄ via sucrose assisted combustion route, *J. Magn. Magn. Mater.* 426 (2017) 670–679.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.147>.
- [74] Z. Liu, L. Li, J. Chen, H. Yang, L. Xia, J. Chen, J. Duan, Z. Chen, Effects of chelating

- agents on electrochemical properties of Na_{0.9}Ni_{0.45}Mn_{0.55}O₂ cathode materials, *J. Alloys Compd.* 855 (2021) 157485. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157485>.
- [75] S.E. Rosland Abel, Y.A. Yusof, N.L. Chin, L.S. Chang, H.M. Ghazali, M.A. Ghani, I. Ishak, The effect of particle size on the physical properties of Arabic gum powder, *J. Food Process Eng.* 43 (2020). <https://doi.org/10.1111/jfpe.13368>.
- [76] W.S. Silveira, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, M. V. Marcos, Effect of strontium co-doping on luminescent properties of Eu-doped YAG phosphors, *Optik (Stuttg.)* 185 (2019) 847–851. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.138>.
- [77] T. Liu, Y. Xu, Synthesis of nanocrystalline LaFeO₃ powders via glucose sol-gel route, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 1047–1050. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.054>.
- [78] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, G. Sun, Q. Xin, Photoluminescence of YVO₄:Tm phosphor prepared by a polymerizable complex method, *Solid State Commun.* 132 (2004) 527–531. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.008>.
- [79] H. Singh, N. Garg, P. Arora, J.K. Rajput, Jigyasa, Sucrose chelated auto combustion synthesis of BiFeO₃ nanoparticles: Magnetically recoverable catalyst for the one-pot synthesis of polyhydroquinoline, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) 1–23. <https://doi.org/10.1002/aoc.4357>.
- [80] D. Gopi, N. Bhuvaneshwari, J. Indira, L. Kavitha, Synthesis and spectroscopic investigations of hydroxyapatite using a green chelating agent as template, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 104 (2013) 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.092>.
- [81] W.S. Silveira, A.J.S. Silva, P.A.M. do Nascimento, I. da S. Carvalho, M.V. do S. Rezende, Improving the luminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by co-doping Sr²⁺ ions, *Optik (Stuttg.)* 231 (2021) 166363. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166363>.
- [82] W.S. Silveira, Efeito do co-dopante (Sr²⁺) e da glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG dopado com íons terras raras (Eu³⁺, Ce³⁺ e Tb³⁺), Universidade Federal de Sergipe, 2018. <http://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/8039>.
- [83] O. Yamaguchi, Y. Mukaida, H. Shigeta, H. Takemura, M. Yamashita, Preparation of

- Alkoxy-Derived Yttrium Vanadate, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1557–1560.
<https://doi.org/10.1149/1.2096960>.
- [84] R. Nagarajan, P. Kumari, Antimony substitution leading to structural transformation (Bixbyite→ Fluorite) and altering the optical band gap in Y₂O₃, *J. Alloys Compd.* 863 (2021) 158733. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158733>.
- [85] H. Kohlmann, C. Hein, R. Kautenburger, T.C. Hansen, C. Ritter, S. Doyle, Crystal structure of monoclinic samarium and cubic europium sesquioxides and bound coherent neutron scattering lengths of the isotopes ¹⁵⁴Sm and ¹⁵³Eu, *Zeitschrift Fur Krist. - Cryst. Mater.* 231 (2016) 517–523. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1984>.
- [86] H. Rietveld, The Rietveld Method ? A Historical Perspective, *Aust. J. Phys.* 41 (1988) 113. <https://doi.org/10.1071/PH880113>.
- [87] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [88] G. Will, The Rietveld Method, in: *Powder Diffr.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006: pp. 41–72. https://doi.org/10.1007/3-540-27986-5_2.
- [89] R. Saravanan, M. Prema Rani, Introduction, in: *Met. Alloy Bond. - An Exp. Anal.*, Springer London, London, 2012: pp. 1–30. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-2204-3_1.
- [90] N.S. Gonçalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening, *Mater. Lett.* 72 (2012) 36–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.046>.
- [91] J. Feng, T. Liu, Y. Xu, J. Zhao, Y. He, Effects of PVA content on the synthesis of LaFeO₃ via sol-gel route, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1203–1207.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.045>.
- [92] M.H. Hwang, Y.J. Kim, Luminescent properties of Eu³⁺-doped YTaO₄ powders, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1117–1120. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.065>.
- [93] G.S. Ningombam, T.S. David, N.R. Singh, Enhancement of Eu³⁺ Emission in YVO₄:Eu³⁺ Nanocrystals by Li⁺ Codoping: An Oxidant-Resistant Dispersion and Polymer Film, *ACS Omega.* 4 (2019) 13762–13771.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01265>.

- [94] P. Huang, D. Chen, Y. Wang, Host-sensitized multicolor tunable luminescence of lanthanide ion doped one-dimensional YVO₄ nano-crystals, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3375–3381. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.069>.
- [95] C.E. Rivera-Enríquez, A.L. Fernández-Osorio, Synthesis of YVO₄:Eu³⁺ nanophosphors by the chemical coprecipitation method at room temperature, *J. Lumin.* 236 (2021) 118110 (1–7). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118110>.
- [96] K. Binnemans, Lanthanide-based luminescent hybrid materials, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283–4374. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.
- [97] F.O. Carvalho, G.J. Piropo, A.F. Lima, M. V. Lalic, Structural, electronic and optical properties of the YVO₄:Eu³⁺ red phosphor, *Opt. Mater. (Amst.)* 143 (2023) 114151. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114151>.
- [98] K. Riwozki, M. Haase, Colloidal YVO₄:Eu and YP_{0.95}V_{0.05}O₄:Eu Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Processes, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 12709–12713.
- [99] P. Serna-Gallén, H. Beltrán-Mir, E. Cordoncillo, Practical guidance for easily interpreting the emission and physicochemical parameters of Eu³⁺ in solid-state hosts, *Ceram. Int.* (2023) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.141>.
- [100] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, M. Sahu, K. Bhattacharyya, R. Tewari, V. Natarajan, Intense red emitting monoclinic LaPO₄:Eu³⁺ nanoparticles: Host-dopant energy transfer dynamics and photoluminescence properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 58832–58842. <https://doi.org/10.1039/c5ra09076h>.
- [101] P.A. Tanner, Lanthanide Luminescence in Solids, in: 2010: pp. 183–233. https://doi.org/10.1007/4243_2010_6.
- [102] I.E. Kolesnikov, A. V. Povolotskiy, D. V. Mamonova, E.Y. Kolesnikov, A. V. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov, Asymmetry ratio as a parameter of Eu³⁺ local environment in phosphors, *J. Rare Earths.* 36 (2018) 474–481. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.11.008>.
- [103] Y. Liao, Y. Zhan, N. Chen, G. Du, Effect of Sr²⁺ doping on the luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺, Sr²⁺ particles prepared by a solvothermal method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65 (2013) 353–358. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2943-z>.

- [104] M. Saltarelli, P.P. Luz, M.G. Matos, E.H. De Faria, K.J. Ciuffi, P.S. Calefi, L.A. Rocha, E.J. Nassar, Influence of catalyses on the preparation of YVO 4:Eu 3+ phosphors by the sol-gel methodology, *J. Fluoresc.* 22 (2012) 899–906. <https://doi.org/10.1007/s10895-011-1028-7>.
- [105] J. Schanda, CIE Chromaticity Diagrams, CIE Purity, CIE Dominant Wavelength, in: R. Luo (Ed.), *Encycl. Color Sci. Technol.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015: pp. 1–6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_325-1.
- [106] R.W. Pridmore, Chromatic luminance, colorimetric purity, and optimal aperture-color stimuli, *Color Res. Appl.* 32 (2007) 469–476. <https://doi.org/10.1002/col.20356>.
- [107] D. Pascale, RGB Coordinates of the Macbeth Color Checker, BabelColor Co. (2006) 1–16. [http://www.babelcolor.com/download/RGB Coordinates of the Macbeth ColorChecker.pdf](http://www.babelcolor.com/download/RGB%20Coordinates%20of%20the%20Macbeth%20ColorChecker.pdf).
- [108] J. Schanda, CIE 1931 and 1964 Standard Colorimetric Observers: History, Data, and Recent Assessments, *Encycl. Color Sci. Technol.* 2128 (2015) 1–5. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_323-1.
- [109] Y. Ohno, CIE Fundamentals for Color Measurements, *NIP Digit. Fabr. Conf.* 16 (2000) 540–545. https://doi.org/10.2352/ISSN.2169-4451.2000.16.1.art00033_2.

APÊNDICE

Produção científica no período

M.S.C. de Oliveira, A.J.S. Silva, W.S. Silveira, I. de F. Gimenez, M.V. do. S. Rezende, Red emission enhancement in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticle by changing the complexing agent in modified sol-gel route, *Opt. Mater. (Amst)*. 138 (2023) 113741. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113741>.

A.S. Laia, F.J.R. Tavares, M.S.C. de Oliveira, M. V. dos S. Rezende, I. de Fatima Gimenez, J.J. Rodrigues, M.A.R.C. Alencar, Luminescent thermometry with $\text{YVO}_4:\text{Er}/\text{Nd}$: Achieving high sensitivities within the 1st and 2nd biological windows, *J. Lumin.* 265 (2024) 120239. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120239>.

F.J.R. Tavares, M.S.C. de Oliveira, A.J.S. Silva, I. de F. Gimenez, V.C. Teixeira, N.S. Ferreira, M.V. do. S. Rezende, Investigation of X-ray excited optical luminescence properties of Er, Nd-doped YVO_4 phosphors using a hard X-ray beam, *Opt. Mater. X*. 21 (2024) 100294. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100294>.