



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**Efeito dos íons codopantes (Tb^{3+} , Ca^{2+}) nas propriedades
luminescentes do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$**

WELLISSON SANTOS SILVEIRA

São Cristóvão – Sergipe
Agosto de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WELLISSON SANTOS SILVEIRA

**Efeito dos íons codopantes (Tb^{3+} , Ca^{2+}) nas propriedades
luminescentes do $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

São Cristóvão – Sergipe
Agosto de 2022

*Este trabalho eu dedico à minha família e
aos meus amigos que sempre acreditaram
nesse sonho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar ao meu lado, nas horas mais frias e nas mais calorosas. Obrigado por me agraciar com muita saúde, conhecimento e perseverança na caminhada até a realização desse sonho.

À minha mãe, Maria, que sempre está ao meu lado e nunca mediu esforços para que eu conseguisse realizar esse sonho. Sei o quanto a senhora lutou por mim e os sacrifícios que enfrentou.

Ao meu pai, Jairton, por sempre me incentivar e alimentar esse desejo de chegar até aqui e ser chamado de doutor.

Ao mais novo integrante da família, o meu filho Elon Silveira, que chegou para iluminar minha vida e me fortalecer cada dia mais.

À Dayane, minha namorada, pela paciência, cuidado e carinho que sempre tem comigo.

Aos meus irmãos, Wádson, Aryel e Welvys, que sempre torcem por mim.

Aos meus avôs (*in memoriam*), pelos exemplos que sempre foram e pelos bons costumes que me ensinaram.

Aos meus familiares e amigos da bela cidade de Moita Bonita e Frei Paulo, muito obrigado, principalmente pelos momentos de conversas, alegrias e descontrações.

Costumo dizer que, por trás de um triunfo individual, existe uma grande equipe, pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a realização desse trabalho. Assim, agradeço de maneira especial:

Ao meu amigo/orientador professor Dr. Marcos Vinícius, pela confiança, apoio paciência e, acima de tudo, pela ótima orientação neste trabalho. Muito obrigado por tudo durante esses anos que trabalhamos juntos.

Aos meus grandes amigos que a física me deu, Iraján e Diogo. Obrigado pelas lutas que enfrentamos juntos!

Ao pessoal dos grupos de pesquisa GNF e GPMAT-Itabaiana, muito obrigado pelas conversas e ajuda sempre que precisei. Especialmente, Ariosvaldo e Cristiane, por sempre ter me dado suporte sem medir esforços.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFS (PPGFI), funcionários da secretaria e todos os professores que o compõem, que contribuíram para a minha formação profissional. Agradeço ao CLQM-UFS, pela disponibilidade de sempre para realização de várias medidas.

As instituições: Universidade Federal de Sergipe, CAPES e CNPq por todo o suporte e apoio financeiro.

Por fim, quero deixar meu muito obrigado a todos que, mesmo de fora, sempre torceram por mim. Saibam que todos vocês têm um lugar muito especial no meu coração.

*A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.*

(Albert Einstein)

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Trabalhos publicados:

- ✓ **Silveira, Wellisson S.**, Ariosvaldo J.S. Silva, Patresio A.M. Nascimento, and Marcos V. dos S. Rezende, ‘Effect of Strontium Co-Doping on Luminescent Properties of Eu-Doped YAG Phosphors’, *Optik*, 185.February (2019), 847–51
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.03.138>
- ✓ **Silveira, Wellisson S.**, Patresio A.M. Nascimento, Ariosvaldo J.S. Silva, and Marcos V.dos S Rezende, ‘Luminescent Properties and Energy Transfer Mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ Doped in Y₃Al₅O₁₂ Phosphors’, *Journal of Alloys and Compounds*, 822 (2020), 153651.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153651>
- ✓ **Silveira, Wellisson S.**, Ariosvaldo Junior Sousa Silva, Patresio Alexandro Miranda do Nascimento, Iure da Silva Carvalho, and Marcos V. dos S. Rezende, ‘Improving the Luminescence Properties of YAG:Ce³⁺ Phosphors by Co-Doping Sr²⁺ Ions’, *Optik*, 231.January (2021), 166363.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166363>
- ✓ **Silveira, Wellisson S.**, and Marcos V. dos S. Rezende, ‘Influence of Ca²⁺ Co-Doping on the Luminescence Properties of Eu Doped Y₃Al₅O₁₂ Phosphors’, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 154.March (2021), 110041.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110041>
- ✓ Rezende, M. V.S., U. C. Pereira, Y. R.R.S. Rezende, I. S. Carvalho, **W. S. Silveira**, D. O. Junot, and others, ‘Sustainable Preparation of Ixora Flower-like Shaped Luminescent Powder by Recycling Crab Shell Biowaste’, *Optik*, 235 (2021), 166636.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166636>

- ✓ Silva, Anderson M.B., **Wellisson S. Silveira**, Tawany S. Matos, Danilo O. Junot, Marcos V.S. Rezende, and Divanizia N. Souza, ‘Effect of Terbium and Silver Co-Doping on the Enhancement of Photoluminescence in CaSO₄ Phosphors’, *Optical Materials*, 111 (2021), 110717.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110717>
- ✓ Silva, Ariosvaldo J. S., Thiago D. Nascimento, Patresio A. M. Nascimento, **Wellisson S. Silveira**, Iure da S. Carvalho, and Marcos V. dos S. Rezende, ‘Effect of Dopant Concentrations on the Luminescent Properties of LiAl₅O₈:Fe Phosphors’, *Physica Status Solidi (B)*, 258.5 (2021), 2000584.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202000584>
- ✓ Silva, Ariosvaldo J.S., Patresio A.M. Nascimento, Iure S. da Carvalho, **Wellisson S. Silveira**, and Marcos V. dos Santos Rezende, ‘Mechanisms and Dynamics of Energy Transfer Sensitization in the Eu³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ Ions in the LiAl₅O₈ Phosphors’, *Optical Materials*, 128 (2022), 112420.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112420>

Trabalhos em conclusão:

- ✓ **Silveira, Wellisson S.**, Matheus S. C. de Oliveira, Ariosvaldo J.S. Silva, and Marcos V. dos S. Rezende, “Effect of Eu³⁺ dopant concentration on YVO₄ phosphors by modified sol-gel”. (2022).
- ✓ Oliveira, M. S. C., **Wellisson S. Silveira**, and Marcos V. dos S. Rezende, “Study of the structural and luminescent properties of YVO₄:Eu³⁺ due to different chelating agents”. (2022)

RESUMO

As propriedades estruturais e luminescentes dos compostos YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) – puro, dopado com Eu^{3+} e codopado com Tb^{3+} ou Ca^{2+} foram investigadas, para aplicações como fonte de iluminação por meio de WLEDs. Para estudar tais materiais, foram produzidos dois conjuntos de amostras (YAG:Eu,Tb e YAG:Eu,Ca) através do método sol-gel modificado, o qual utiliza a glicose como agente polimerizante. Para a caracterização dessas amostras, foram utilizadas diferentes técnicas como difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), luminescência óptica excitada por raios X (XEOL), espectroscopia de fotoluminescência (PL), radioluminescência (RL) e tempo de decaimento luminescente. Os resultados de DRX revelaram a formação da fase desejada em todas as amostras, sem a formação de fases secundárias, comprovando que o método de produção foi bastante eficiente para obtenção do composto desejado. Através do refinamento *Rietveld* e da equação de *Scherrer*, os parâmetros de rede e o tamanho médio do cristalito foram determinados, mostrando que os valores sofreram mudanças com as variações das concentrações de dopantes/codopantes. As medidas de XAS confirmaram o estado de oxidação predominantemente trivalente dos íons de európio, não havendo indícios de uma possível redução dessa valência em razão da radiação ionizante ou da incorporação desses íons no sítio do Y^{3+} . Os resultados das medidas de emissão PL, obtidos excitando as amostras YAG:Eu,Tb e YAG:Eu,Ca com comprimento de onda de 230 nm e 225 nm, respectivamente, mostraram as transições típicas dos íons envolvidos, com exceção para os íons de Ca^{2+} , os quais as transições não foram evidenciadas. Além disso, através desses espectros, foram obtidos os diagramas de cromaticidade, os quais possibilitaram determinar como as proporções molares dos dopantes podem influenciar nas coordenadas de cor emitida pelas amostras. A maioria dessas transições, observadas nos espectros de PL, também foram observadas nos espectros de XEOL e RL. Esses corroboraram a alta estabilidade dos compostos quando submetidos a radiações de alta energia, não apresentando transições relacionadas ao íon Eu^{2+} . Todos os espectros de emissão confirmaram que suas intensidades foram influenciadas pelas concentrações dos íons Eu, Tb e Ca, além disso, permitiram realizar uma investigação sobre a simetria local em torno dos íons de Eu^{3+} . Por fim, o tempo de decaimento luminescente foi fortemente influenciado pela variação de dopantes e codopantes.

Palavras-chave: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Terra rara. Sol-gel. Luminescência. Wled.

ABSTRACT

The structural and luminescent properties of YAG compounds ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) – pure, Eu^{3+} doped and Tb^{3+} or Ca^{2+} codoped were investigated, for applications as a light source through WLEDs. To study such materials, two sets of samples (YAG:Eu,Tb and YAG:Eu,Ca) were produced using the modified sol-gel method, which uses glucose as a polymerizing agent. For the characterization of these samples, different techniques were used, such as X-ray diffractometry (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), X-ray excited optical luminescence (XEOL), photoluminescence spectroscopy (PL), radioluminescence (RL) and luminescent decay time. The XRD results revealed the formation of the desired phase in all samples, without the formation of secondary phases, proving that the production method was quite efficient to obtain the desired compound. Through of the Rietveld refinement and the Scherrer equation, the lattice parameters and the medium size of the crystallite were determined, showing that the values changed with the variations of the concentrations of dopants/codopants. XAS measurements confirmed the predominantly trivalent oxidation state of europium ions, not having evidence of a possible reduction of this valence due to ionizing radiation or incorporation of these ions in the Y^{3+} site. The results of the PL emission measurements, obtained by exciting the samples YAG:Eu,Tb and YAG:Eu,Ca with wavelengths of 230 nm and 225 nm, respectively, showed the typical transitions of the ions involved, except for the ions of Ca^{2+} , which transitions were not evidenced. Furthermore, through these spectra, the chromaticity diagrams were obtained, which made it possible to determine how the molar proportions of the dopants can influence the color coordinates emitted by the samples. Most of these transitions, observed in the PL spectra, were also observed in the XEOL and RL spectra. These corroborated the high stability of the compounds when subjected to high energy radiation, not showing transitions related to the Eu^{2+} ion. All emission spectra confirmed that their intensities were influenced by the concentrations of Eu, Tb and Ca ions, in addition, they allowed an investigation into the local symmetry around Eu^{3+} ions. Finally, the luminescent decay time was strongly influenced by the variation of dopants and codopants.

Key words: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Rare earth. Sol-gel. Luminescence. Wled.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Dados de publicações obtidos da base ScienceDirect referentes aos últimos anos.	2
Figura 2.1: Esquema de um tubo de raios X convencional. Ilustração adaptada [57].	10
Figura 2.2: Ilustração da difração de raios X, de acordo com <i>Bragg</i> . Adaptada [50].	12
Figura 2.3: Espectro de absorção em função da energia dos raios X incidentes. Figura retirada da referência [70].	16
Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para mostrar os processos de fluorescência e fosforescência. Adaptada [74].	18
Figura 2.5: Representação da célula unitária do YAG, obtida através do software <i>VESTA</i> [85].	20
Figura 2.6: Etapas básicas do método sol-gel. Ilustração adaptada de [110].	23
Figura 3.1: Sequência esquemática dos procedimentos aplicados na produção do YAG por meio do método sol-gel modificado.	28
Figura 3.2: Fluxograma das etapas do processo de síntese sol-gel, de todas as amostras de YAG, utilizando os reagentes apresentados na Tabela 3.1.	29
Figura 3.3: Ilustração básica do aparato experimental nas medidas de radioluminescência. .	36
Figura 4.1: (a) Célula unitária cúbica de YAG (ICSD: 67103). (b) Demonstração da incorporação dos íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} no sítio dodecaédrico do Y^{3+}	40
Figura 4.2: Padrões de DRX para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} e Eu^{3+} , mantendo a concentração de glicose fixa, calcinadas em 900 °C durante 2h.	41
Figura 4.3: Difrátogramas observados e calculados através do refinamento <i>Rietveld</i> . (a) amostra pura; (b – d) amostras variando a concentração de Tb^{3+} ; (e – f) amostras com diferentes concentrações de Tb^{3+} e Eu^{3+}	43
Figura 4.4: Valores dos parâmetros de rede em função das proporções molares de Tb^{3+} e Eu^{3+} , juntamente com o ajuste linear que indica um comportamento de acordo com a lei de Vegard.	45

Figura 4.5: Espectros excitação PL para as amostras YAG:Tb,Eu: (a) monitoradas em 385 nm; (b) monitoradas em 592 nm.....	48
Figura 4.6: Espectros de emissão PL das amostras YAG:Pura, YAG:Tb ³⁺ e YAG:Eu ³⁺ , excitadas em 230 nm.	51
Figura 4.7: Espectros de emissão PL das amostras YAG:Tb ³⁺ e YAG:Eu ³⁺ , excitadas em 230 nm, com a indicação das cores que cada transição contribui na emissão.....	53
Figura 4.8: Espectros de emissão PL das amostras dopadas e codopadas YAG:Tb ³⁺ /Eu ³⁺ , excitadas com $\lambda_{exc} = 230$ nm. (a) variando as concentrações dos íons na mesma proporção molar; (b) com a concentração molar dos íons ideal para obtenção da emissão de luz branca.	55
Figura 4.9: Diagrama de cromaticidade para todas as amostras dopadas e codopadas YAG:Tb ³⁺ /Eu ³⁺ , excitadas com $\lambda_{exc} = 230$ nm.	56
Figura 4.10: Curvas de XAS e área abaixo das curvas XEOL das amostras de YAG:Tb,Eu excitadas na borda L _{III} do Eu.	59
Figura 4.11: Espectros de XEOL para as amostras contendo Eu ³⁺ , com excitação em torno de 6980 eV.....	60
Figura 4.12: Intensidade máxima da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ nas medidas de XEOL, em função de cada concentração, de Tb ³⁺ e Eu ³⁺	62
Figura 4.13: Valores do fator de assimetria para todas as amostras contendo Eu ³⁺ , obtidos através das medidas de XEOL.....	63
Figura 4.14: curvas de decaimento de luminescência, excitando em 230 nm, das amostras: (a) YAG:Eu, monitorada em 592 nm; (b) YAG:Tb, monitorada em 385 nm; (c) YAG:Tb,Eu monitoradas em 385 nm.....	64
Figura 4.15: (a) Célula unitária cúbica de YAG (ICSD: 236589). (b) Demonstração da incorporação dos íons de Eu ³⁺ e Ca ²⁺ no sítio dodecaédrico do Y ³⁺	68
Figura 4.16: Padrões de DRX para as amostras YAG dopadas com Eu ³⁺ e codopadas com diferentes concentrações molares de Ca ²⁺ , calcinadas a 900 °C por 2 h.	69
Figura 4.17: Refinamento Rietveld para a amostra contendo apenas íons dopantes Eu ³⁺	70

Figura 4.18: Refinamento Rietveld para as amostras dopadas e codopadas com íons Eu^{3+} e Ca^{2+}	72
Figura 4.19: Espectros excitação PL para as amostras YAG:Eu,Ca, monitorados para o comprimento de 592 nm.....	75
Figura 4.20: Espectros emissão PL para as amostras YAG:Eu,Ca, excitadas com o comprimento de onda de 225 nm.....	76
Figura 4.21: Valores para o fator de assimetria em função da concentração de Ca^{2+}	77
Figura 4.22: Diagrama de cromaticidade para todas as amostras YAG:Eu,Ca, obtido dos espectros de emissão PL.	79
Figura 4.23: Espectros de emissão para as amostras YAG:Eu,Ca, excitadas com raios X.....	80
Figura 4.24: Área integrada abaixo das curvas de emissão radioluminescente.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Total de amostras produzidas de YAG dopadas e codopadas.	25
Tabela 3.2: Detalhamento dos reagentes empregados no processo químico de produção das amostras de YAG dopadas e codopadas.	26
Tabela 3.3: Sequência de parâmetros refinados através do <i>FullProf</i>	31
Tabela 3.4: Detalhamento dos parâmetros utilizados no espectrofluorímetro para a realização das medidas de fotoluminescência dos dois conjuntos de amostras.	35
Tabela 3.5: Parâmetros utilizados no espectrofluorímetro para a realização das medidas de tempo de decaimento luminescente.....	38
Tabela 4.1: Informações cristalográficas das amostras obtidas através do refinamento Rietveld e valores do fator de qualidade χ^2	44
Tabela 4.2: Coordenadas de cores extraídas para todas as amostras YAG:Tb,Eu.	57
Tabela 4.3: Tempo de decaimento luminescente e fator de qualidade dos ajustes exponenciais para todas as amostras YAG:Tb,Eu, excitadas em 230 nm.	66
Tabela 4.4: Dados cristalográficos das amostras de YAG:Eu ³⁺ ,Ca ²⁺ extraídos através do Refinamento Rietveld e os fatores de qualidade do χ^2	73
Tabela 4.5: Coordenadas de cores extraídas para todas as amostras YAG:Eu, Ca.	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIE – Comitê Internacional de Iluminação;

CRI – Índice de renderização de cor;

CTB – Banda de Transferência de Carga;

DRX – Difração de Raios X;

ICSD – Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica;

LED – diodo emissor de luz;

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;

M.M. – Massa molar;

PL – Fotoluminescência;

RL – Radioluminescência;

WLED – diodo emissor de luz branca;

XAS – Espectroscopia de absorção de raios X;

XANES – Absorção de raios X próximo à estrutura da borda;

XEOL – Luminescência óptica estimulada por raios X;

YAG – Aluminato de ítrio *garnet*;

CIF - Arquivo de informações cristalográficas;

λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação;

λ_{ems} – Comprimento de onda de emissão;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XVI
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 - ESTADO DA ARTE.....	4
1.3 - OBJETIVOS	6
1.3.1 - Objetivo Geral	6
1.3.2 - Objetivos Específicos	6
1.4 - ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	8
CAPÍTULO II.....	9
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA & REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 - RAIOS X.....	9
2.1.1 - Difração de raios X (DRX)	10
2.1.2 - Absorção de raios X (XAS)	15
2.2 - LUMINESCÊNCIA	16
2.3 - O ALUMINADO DE ÍTRIO – YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)	19
2.4 - MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO	22
CAPÍTULO III	25
MATERIAIS, METODOLOGIAS & TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	25
3.1 - SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	25
3.1.1 - Amostras produzidas	25

3.1.2 - Metodologia para produção.....	26
3.2 - TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	29
3.2.1 - Difração de Raios X (DRX).....	29
3.2.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	30
3.2.3 - Cálculo do tamanho do cristalito.....	32
3.2.4 - Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	32
3.2.5 - Luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL)	33
3.2.6 - Fotoluminescência (PL)	34
3.2.7 - Radioluminescência (RL).....	36
3.2.8 - Tempo de decaimento luminescente	37
CAPÍTULO IV	39
RESULTADOS & DISCUSSÕES	39
4.1 - YAG DOPADO COM TÉRBIO E EURÓPIO	39
4.1.1 - Medidas de DRX.....	40
4.1.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	42
4.1.3 - Medidas de PL.....	46
4.1.4 - Medidas de XAS e XEOL.....	57
4.1.5 - Medidas de tempo de decaimento de luminescência	63
4.2 - YAG DOPADO COM EURÓPIO E CÁLCIO	67
4.2.1 - Medidas de DRX.....	68
4.2.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	70
4.2.3 - Medidas de PL.....	73
4.2.4 - Medidas de RL	80
CAPÍTULO V	82
CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	82
5.1 - CONCLUSÕES	82
5.2 - PERSPECTIVAS	85
REFERÊNCIAS	86

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

Neste capítulo serão mostradas, brevemente, as considerações iniciais, bem como o estado da arte acerca do tema a ser discutido e os objetivos a serem alcançados neste trabalho. Por fim, será apresentada como a tese está estruturada.

1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Um levantamento realizado recentemente¹ mostrou que, nos últimos anos, o interesse do meio científico, voltado para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes ou para estudos direcionados ao campo de aplicação da óptica, tem crescido exponencialmente. Esses dados dos últimos 50 anos estão apresentados na figura 1.1. Nela podemos observar claramente que o número de publicações de estudos realizados aumenta a cada ano. Isso se deve, principalmente, a grande contribuição que esses materiais oferecem para a evolução da tecnologia, através do aprimoramento de novos dispositivos no campo de iluminação geral, como em residências, automóveis e na utilização em *displays* [1, 2]. Da mesma maneira que ocorre em outros âmbitos, como na metrologia, comunicação, indústria, na medicina e na própria pesquisa científica [3–6]. Obviamente, o avanço da tecnologia insere os seres humanos em um universo cada vez mais sofisticado, desenvolvendo a economia global e contribuindo para uma maior qualidade de vida [7].

Deste modo, vários trabalhos têm produzido diferentes compostos com a finalidade de explorar as diversas propriedades que estes podem apresentar, principalmente, as propriedades

¹ Pesquisa realizada em julho de 2022, com a *keyword* de busca “optical”.

de luminescência, que abre esse leque de aplicações [1, 8–11]. De acordo com *Blasse* [12], um material luminescente é aquele que converte alguns tipos de energia em radiação eletromagnética. Esta, frequentemente encontra-se na região espectral do visível, mas em muitos casos é verificada em outras regiões, pois é dependente de alguns fatores que podem desencadear diferentes fenômenos. Dito isto, a depender da região espectroscópica de interesse, um material pode apresentar uma luminescência visível intrinsecamente, como no caso do composto CaWO_4 [13], ou sua luminescência vai depender de um íon ativador, que é incorporado na rede hospedeira através do processo de dopagem, como é o caso do composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [14]. A técnica de dopagem é uma das mais praticadas no estudo de desenvolvimento de novos materiais.

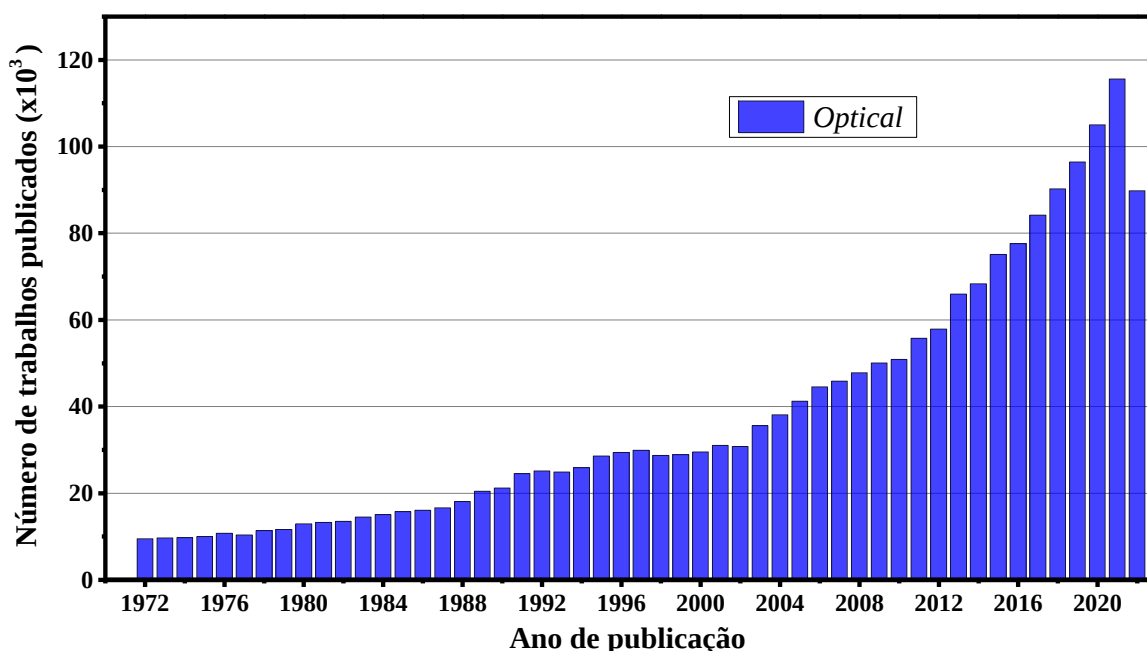


Figura 1.1: Dados de publicações obtidos da base ScienceDirect referentes aos últimos anos.

Ao longo desses anos diversas formas de materiais luminescentes foram desenvolvidas, entre elas a forma de pó, filmes finos, *Bulk*, soluções sólidas amorfas e cristalinas. Com elas, inúmeras rotas químicas para síntese desses compostos também foram surgindo, as quais buscavam, principalmente, a fidelidade da composição e a otimização de custos financeiros, de tempo e de temperaturas no processo de produção [15–18]. Além disso, um fator fundamental é que o método químico utilizado possa garantir a reprodutibilidade facilmente e em grandes escalas do composto estudado, bem como proporcionar uma maior eficiência luminescente, através de um aprimoramento na intensidade de emissão desses materiais [19]. Tem ganhado

destaque os métodos químicos úmidos, tal como o sol-gel modificado [20], o Pechini [21], o método de combustão [22], coprecipitação [23] e hidrotérmico [24]. Dentre esses citados, o primeiro foi optado para produzir todas as amostras no presente trabalho. Essa escolha se deve as inúmeras vantagens que esse método oferece, as quais serão mostradas na seção 2.5.

Além do procedimento de dopagem, que tem como finalidade aprimorar ou fazer surgir novas propriedades no material, a estratégia da codopagem tem sido bastante relatada nos últimos trabalhos da literatura para diferentes compostos luminescentes [25–28]. Com essa técnica, Wang *et al.* [29] mostrou que é possível alterar a intensidade e a cor de emissão total do composto $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu,Tb}$, inclusive alcançando a emissão de luz branca, apenas modificando a razão molar entre os íons dopantes e codopantes. Já no trabalho de Kumari e Manam [30], os autores relataram que a intensidade de emissão luminescente do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ melhorou eficientemente, quando as amostras foram codopadas com íons alcalinos terrosos Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} .

O desenvolvimento desta tese está pautado em obter um material capaz de emitir luz branca e, também, no aprimoramento da emissão de luz vermelha pelo composto YAG, visando uma possível aplicação como uma nova fonte de iluminação, a exemplo, os WLEDs. Assim, neste trabalho será relatada a possibilidade de sensibilizar os íons ativadores Eu^{3+} e Tb^{3+} incorporados na matriz hospedeira, obtendo diferentes cores de emissão total – inclusive a emissão de luz branca. Além disso, será discutido como o emprego de íons alcalinos terrosos Ca^{2+} pode contribuir para uma emissão na região vermelha. Para alcançar tal propósito, os compostos YAG foram obtidos através do método sol-gel modificado, empregando menores tempo e temperaturas no processo de calcinação, quando se compara com outros métodos químicos.

1.2 - ESTADO DA ARTE

As fontes de luz são de extrema importância para o desenvolvimento da sociedade humana. Porém, nos últimos anos, essas fontes são responsáveis pelo consumo de, aproximadamente, 15-20% da eletricidade global, o que contribui com 5% das emissões mundiais de gases de efeito estufa [31]. Assim, com a alta demanda energética, impulsionada cada vez mais pelo aumento da população mundial, a nova era do campo de iluminação passa por constantes mudanças, demonstrando urgentemente uma grande necessidade de desenvolver tecnologia para oferecer uma maior qualidade de luz (quanto a intensidade, economia energética, cor e durabilidade). É importante ressaltar que há pouco tempo, em 2014, o Prêmio Nobel de Física foi concedido para *Nakamura et al.* [32], por terem desenvolvido o diodo emissor de luz azul, o que proporcionou a possibilidade de produzir, economicamente, a luz branca.

Atualmente na literatura, o que se tem se tem buscado é justamente o desenvolvimento de materiais que tenham propriedades luminescentes capazes de serem aplicados na óptica, oferecendo uma alta eficiência energética e de luminosidade branca, principalmente por meio da formação diodos emissores de luz branca, os WLEDs, estes que são fortes candidatos para revolucionar a indústria de iluminação [33]. Já é comprovado que esses novos dispositivos têm um rendimento superior aos das fontes convencionais, por isso que surgiram para substituir as tradicionais lâmpadas incandescentes [34]. Cabe destacar que essas novas fontes de iluminação exibem características elogiáveis e tem como premissas, uma longa vida, alta economia de energia, maior intensidade de brilho, menor radiação térmica e pouca agressividade ao meio ambiente [33, 35]. Portanto, considerando essas condições, ampliar os caminhos para obter uma estruturas simples e de baixo custo, que ao mesmo tempo ofereça uma alta iluminação, é a principal direção no futuro [36].

Além dessas condições supracitadas, é importante que os dispositivos WLEDs apresentem estabilidades gerais, como resistência química, cromática, térmica e mecânica, para atender as diversas aplicações [37]. Dentre alguns materiais investigados recentemente para atender esses requisitos, os aluminatos com estrutura *garnet* tem ganhado destaque, principalmente o YAG² – uma abreviação do inglês, que significa *yttrium aluminium garnet* –

² A seção 2.3 é dedicada para discutir mais detalhadamente sobre esse composto, revelando a estrutura geral, propriedades intrínsecas e as principais aplicações para esse material.

o qual possui a composição química $Y_3Al_5O_{12}$ [4, 8, 38–40]. Isso se deve, sobretudo, porque esse composto apresenta as fortes características de resistência e suas propriedades podem ser aprimoradas com a utilização da técnica de dopagem, pois o YAG é uma excelente matriz hospedeira para diferentes íons [41–44]. Além disso, novas propriedades também podem surgir devido a incorporação de íons dopantes na rede hospedeira, principalmente quando esses são terras raras [40, 45, 46]. Portanto, ainda é comum a construção de WLED através de uma combinação de fósforos amarelos de $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ com um chip de LED azul de InGaN. Esse artifício, no entanto, ocasiona limitações para diversas aplicações, principalmente pela falta da componente de emissão vermelha, o que promove um baixo índice de renderização de cor [47].

Existem pelo menos três perspectivas para que um dispositivo possa gerar uma emissão de luz branca: (i) um sistema RGB, o qual consiste de uma combinação de três fósforos, vermelho, verde e azul; (ii) um LED azul combinado com um fósforo amarelo e (iii) um único fósforo bombardeado com um chip ultravioleta [8, 48]. É importante enfatizar que um WLED constituído por uma única camada de fósforo, bombardeado por luz ultravioleta, demonstra ser mais vantajoso, isso porque observa-se uma maior uniformidade nas propriedades luminescentes, sofrendo variações na eficiência de intensidade e nas cores, levando a mudanças indesejáveis nas coordenadas de cromaticidade [41, 49]. Portanto, um artifício viável é a incorporação de dois dopantes na matriz hospedeira, de modo que esses conservem suas propriedades de emissão luminescentes individuais e que cubram o maior intervalo da faixa espectral visível, como apontado por *Panda et al.* [49], principalmente a região do vermelho, esta que possui uma maior desproporção de emissão na maioria dos materiais. Essas estratégias foram levadas em consideração neste trabalho, durante a tentativa de alcançar os principais objetivos aqui propostos. Os detalhes serão discutidos ao longo da tese.

1.3 - OBJETIVOS

1.3.1 - Objetivo Geral

Estudar os efeitos dos codopantes (íons terras raras e alcalinos terrosos) nas propriedades estruturais e luminescentes do YAG dopado com európio, com o interesse na obtenção da emissão de luz branca e também no aprimoramento da emissão vermelha.

1.3.2 - Objetivos Específicos

Os principais objetivos específicos estão divididos em duas etapas: uma para o estudo de um conjunto de amostras YAG:Eu, Tb e outra para o conjunto de amostras YAG:Eu,Ca.

Para o YAG dopado e codopado com Eu^{3+} e Tb^{3+} os objetivos específicos são:

- Produzir os pós do composto YAG através do método sol-gel modificado, utilizando a glicose como agente polimerizante;
- Investigar a influência da concentração dos íons de Eu e de Tb nas propriedades estruturais, por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e de espectroscopia de absorção de raios X (XAS);
- Determinar as condições ideais, como as proporções molares de dopantes e comprimento de onda, para obtenção da emissão de luz branca;
- Estudar as propriedades luminescentes das amostras de YAG, puro dopado e codopado com Eu e Tb, mediante as técnicas de espectroscopia fotoluminescente (PL) e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL);
- Investigar os efeitos da concentração desses íons no tempo de decaimento luminescente;
- Propor modelos físicos que consigam explicar os principais fenômenos estruturais e luminescentes observados nos compostos obtidos.

Para o YAG dopado e codopado com Eu^{3+} e Ca^{2+} os objetivos específicos são:

- Produzir os pós do composto YAG através do método sol-gel modificado, utilizando a glicose como agente polimerizante;
- Investigar os efeitos estruturais no material, ocasionados pela variação da concentração de Ca^{2+} , por meio da técnica de DRX;
- Estudar a influência da concentração de Ca^{2+} nas propriedades luminescentes, mediante as medidas de PL e radioluminescência (RL).
- Propor modelos físicos que consigam explicar os principais fenômenos estruturais e luminescentes observados nos compostos obtidos.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DA TESE

O presente trabalho está dividido em sete partes principais, das quais serão cinco capítulos, uma parte destinada às referências bibliográficas e, por último, uma seção dedicada para os anexos.

O Capítulo I foi dedicado para realizar uma breve introdução, abordando algumas considerações iniciais sobre materiais luminescentes e suas aplicações. Também foi feita uma revisão do estado da arte desses compostos e apontado os principais objetivos que se pretende alcançar no desenvolvimento desse trabalho.

O Capítulo II vai apresentar a fundamentação teórica, na qual expõe as principais características do YAG e suas aplicações específicas, bem como uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos físicos e químicos envolvidos nos métodos de produção e nas técnicas de caracterização que foram empregados para a obtenção dos resultados.

No Capítulo III irá mostrar, detalhadamente, os procedimentos básicos, as metodologias e os parâmetros técnicos dos equipamentos que foram empregadas no processo de síntese e de registro dos dados extraídos do composto.

No Capítulo IV serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, juntamente com as discussões no que diz respeito as propriedades estruturais e luminescentes investigadas, com a finalidade de explicar os fenômenos observados e compreender o papel dos dopantes e codopantes. Para isso, essas discussões serão embasadas em modelos físicos já aceitos na literatura.

O Capítulo V será dedicado para a conclusão deste estudo, ressaltando os objetivos que aqui foram alcançados. Para isso, foi feito um apanhado geral do trabalho, expondo as considerações finais e as sugestões de novos estudos e de trabalhos futuros.

Na parte de Referências, será apresentado o arcabouço de consultas que foram realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho e embasou produção desta tese.

Por fim, a última parte ficou dedicada para os Anexos, a qual contém os dois trabalhos que foram publicados, frutos dos resultados que serão mostrados ao longo do Capítulo IV.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA & REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será mostrada uma revisão bibliográfica, a qual vai discutir os principais conceitos e fundamentos teóricos envolvidos no estudo dos materiais obtidos neste trabalho.

2.1 - RAIOS X

Para estudo proposto neste trabalho, sobre as propriedades estruturais e luminescentes dos compostos YAG obtidos, a aplicação de técnicas que utilizam os raios X, como difração de raios X, espectroscopia de absorção de raios X, luminescência óptica estimulada por raios X e radioluminescência, foram indispensáveis. Sabe-se que essa radiação são ondas eletromagnéticas, com características bastante similares a luz visível, mas com um comprimento de onda diferente, da ordem de 1 angstrom (Å), que se encontram na região espectral entre os raios gama (que possuem menor comprimento de onda) e a radiação ultravioleta (possui comprimento de onda maior) [50]. Os raios X possuem um poder muito grande de penetração em diversos materiais, esse é um dos principais motivos pelo qual sua aplicação foi mais empregada no campo da medicina. Porém, ao longo dos anos, outras áreas também iniciaram a utilização dessa radiação para fins de aplicações e estudos, como nos estabelecimentos industriais, nos aeroportos e na pesquisa científica [51–53].

Foi em 1895 que os raios X foram descobertos pelo físico alemão *Wilhelm Conrad Röntgen*, durante a realização de experimentos com tubos de raios catódicos. A partir dessas experiências, ele despertou o interesse em investigar essa radiação, a qual daria o nome de raios

X por não conhecer exatamente a sua natureza. Em consequência desse estudo, *Röntgen* foi premiado com o primeiro Prêmio Nobel de Física em 1901 [54, 55]. Basicamente, a produção de raios X através dos tubos ocorre a partir de choques de partículas com um determinado alvo metálico, chamado de ânodo. Essas partículas são emitidas de um filamento superaquecido, chamado de cátodo, as quais possuem uma alta energia cinética até o momento da colisão. Neste momento, essas partículas são freadas abruptamente e, com isso, parte da sua energia cinética é convertida em raios X [55]. Esse processo descrito está ilustrado na figura 2.1. Além disso, é importante destacar que a produção dessas ondas eletromagnéticas não acontece apenas por meio de tubos de raios, apesar de ser a forma convencional mais aplicada ainda hoje, mas ocorre também através de aceleradores de partículas, conhecido como fonte sincrotron. Neste caso, a radiação é gerada quando partículas, em altíssimas velocidades, são defletidas para seguir a órbita circular, circunstância que faz ocorrer emissão na direção tangencial [55, 56].

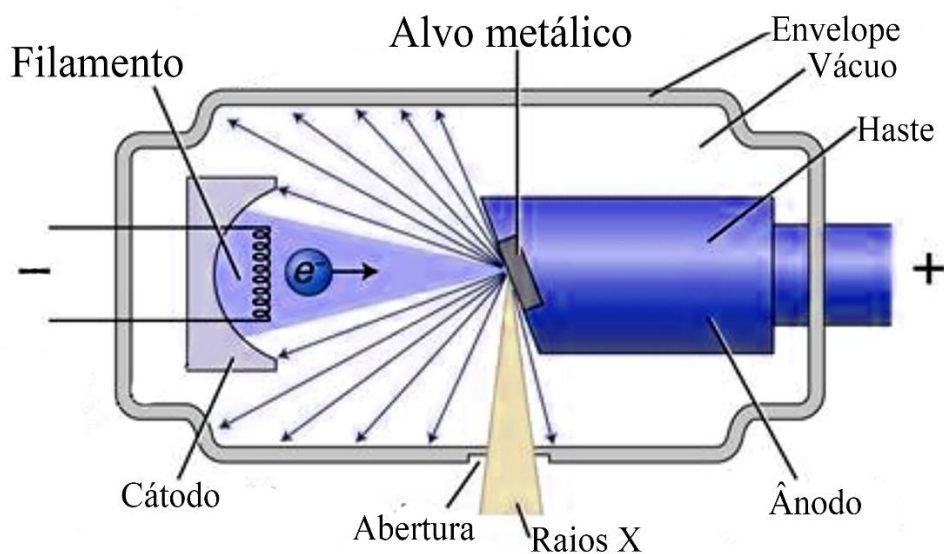


Figura 2.1: Esquema de um tubo de raios X convencional. Ilustração adaptada [57].

2.1.1 - Difração de raios X (DRX)

A natureza ondulatória dos raios X só foi determinada em 1912, pelo físico alemão *Max Von Laue*, o qual supôs em seus experimentos que os cristais fossem constituídos por átomos regularmente espaçados e que os raios X fossem ondas eletromagnéticas com o comprimento

de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias entre esses átomos. Seguindo essa ideia, os materiais cristalinos formariam uma rede de difração para essas ondas e a observação do fenômeno confirmaria a natureza ondulatória, já que a difração na época estava bem compreendida, sendo atribuída à ondas¹. Assim, utilizando um cristal de cobre, *Laue* demonstrou que os raios X poderiam ser difratados, fato que confirmou a distribuição periódica dos átomos em um material cristalino e, também, a natureza dos raios X [50, 58]. Fruto dessas descobertas, o seu trabalho rendeu a *Laue* o prêmio Nobel de Física em 1914 [59].

Desde então, a difração de raios X (DRX) tem sido umas das técnicas mais empregadas pela comunidade científica de pesquisadores para o estudo de diversos materiais, principalmente para analisar a estrutura e processos de cristalização dos compostos, atuando como o alicerce da cristalografia atual. Com as medidas de DRX, de um material, é possível extrair importantes informações da estrutura analisada, como o número de fases presentes, cristalinidade, parâmetros de rede, volume da célula unitária, entre outras [59]. A importância do desenvolvimento dessa técnica de DRX é tão marcante para a ciência que o prêmio Nobel de Física, do ano de 1915, foi dado para a equipe *Bragg* (pai e filho), por terem conseguido descrever, matematicamente, as condições necessárias para os compostos cristalinos difratar os raios X (já desenvolvidas por *Laue*) e formular a primeira relação da DRX, que ficou conhecida como lei de *Bragg* [58].

Para se chegar a essa relação, *Bragg* embasou-se na premissa de *Laue* e que os cristais fossem constituídos por planos paralelos de átomos, que se repetem periodicamente e podem refletir os raios X incidentes com o mesmo ângulo em relação ao plano do cristal. Logo, os feixes paralelos entre si, que fossem incididos sobre um cristal, seriam difratados pelos planos atômicos e sofreriam interferências mútuas, as quais poderiam ser construtivas em algumas direções, devido ao fato que os raios refletidos estariam completamente em fase [60]. As orientações tomadas na dedução de *Bragg* são em relação à fonte, ao plano normal do cristal e ao detector, como mostradas na figura 2.2. Nesta figura, a ideia de *Bragg* é ilustrada de forma simplificada. Assim, os feixes serão mais intensos na direção do detector, quando os raios X refletidos sofrerem uma interferência construtiva. Essa particularidade se caracteriza quando a

¹ A difração, de um modo geral, é um fenômeno ondulatório de dispersão que ocorre quando uma onda (seja ela mecânica ou eletromagnética) encontra um obstáculo ou uma abertura da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda.

diferença de caminho por eles percorrida é igual a um número inteiro do comprimento de onda (λ) da radiação incidente [50].

Aplicando essa ideia para os feixes paralelos 1 e 2 da figura abaixo, a diferença de caminho entre eles é dado pela soma dos segmentos $|\overline{ML}|$ e $|\overline{LN}|$, que deve ser igual a um múltiplo inteiro de λ . Logo, teremos:

$$|\overline{ML}| + |\overline{LN}| = n\lambda \quad (Eq.: I)$$

Das relações trigonométricas podemos extrair:

$$|\overline{ML}| = |\overline{LN}| = d \sin \theta \quad (Eq.: II)$$

Logo, utilizando essas relações acima (eq.1 e 2), chegamos à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (Eq.: III)$$

Em que n é um número inteiro; λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distancia interplanar e θ é o ângulo de incidência [50, 60]. Logo, é fácil notar que para valores de λ e d fixos, podem existir vários ângulos de incidência em que as condições de difração e interferências construtivas sejam satisfeitas.

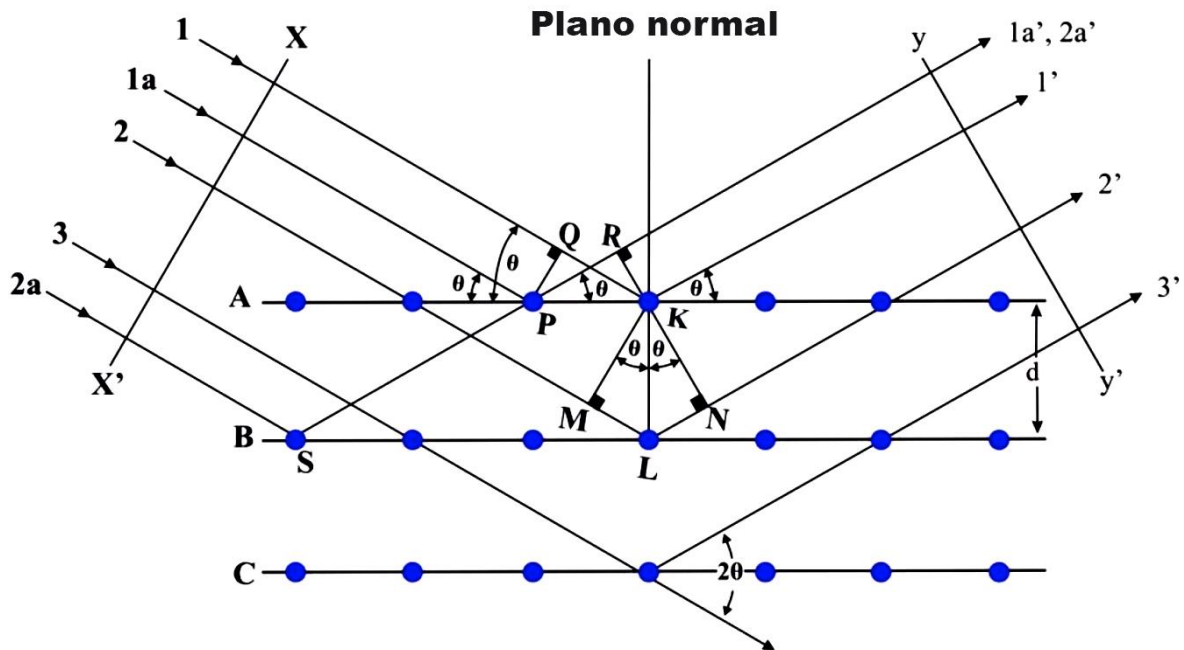


Figura 2.2: Ilustração da difração de raios X, de acordo com Bragg. Adaptada [50].

Uma vez obtidas as medidas de DRX de um dado material, esses padrões podem ser analisados por diversos métodos para extrair as informações da estrutura. Um dos mais empregados na cristalografia é o método de *Rietveld*, principalmente pela simplicidade e velocidade na obtenção dos dados, além de poder ser aplicado também na difração de nêutrons [61, 62]. Esse método foi desenvolvido, inicialmente, para difração de nêutrons, pelo físico holandês *Hugo M. Rietveld* entre os anos de 1964 e 1966, mas o procedimento poderia aplicado também para DRX [63–65]. Em suma, o processo consiste em um ajuste, fundamentando-se na minimização do quadrado da diferença entre as intensidades dos difratogramas obtidos experimentalmente e o calculado² através do ajuste. Essa minimização se dá através do método matemático dos mínimos quadrados, em que a quantidade minimizada na técnica de *Rietveld* é a função resíduo, indicada pela equação abaixo:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2 \quad (Eq.: IV)$$

Na expressão acima (Eq.: IV), w_i é o peso atribuído a cada ponto da intensidade observada; $y_i(obs)$ é a intensidade observada para o i -ésimo ponto; $y_i(cal)$ a intensidades calculada pelo método *Rietveld* no i -ésimo ponto [55].

A intensidade calculada no ponto i , $y_i(cal)$, é determinada através da relação abaixo:

$$y_i(cal) = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (Eq.: V)$$

Em que S é o fator de escala; L_K é uma função que inclui o fator de *Lorentz* de polarização e de multiplicidade; F_K é o fator de estrutura da K -ésima reflexão de *Bragg*; ϕ é uma função perfil da reflexão; P_K é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção; e Y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo para o i -ésimo ponto. É importante ressaltar que os indicadores K representam os índices de *Miller* ($h\ k\ l$), os quais identificam a reflexão de *Bragg*.

² Essencialmente é necessário utilizar informações de entrada, frequentemente fornecidas pelo arquivo CIF - *Crystallographic Information File* – disponibilizado no banco de dados cristalográficos ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* [214].

Para a obtenção do mínimo S_y , diferentes *softwares* podem ser empregados. Um dos mais utilizados é o *FullProf*, que foi desenvolvido por *Rodriguez-Carnajal* [66]. Dentro do programa, algumas estratégias devem ser adotadas pelo usuário para se alcançar um bom ajuste. Na seção 3.2.2, é mostrada uma estratégia utilizada neste trabalho para realizar o refinamento.

Para fazer uma avaliação da qualidade do refinamento *Rietveld*, alguns índices estatísticos relacionados à convergência do ajuste são analisados. O mais importante é o termo χ^2 , chamado de “*Goodness of fit*”, que se inicia com um valor grande e vai diminuindo durante o processo de refinamento, convergindo para valor 1 [67]. Esse termo é definido como a razão entre dois fatores de confiança, dado por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (Eq.: VI)$$

Em que esses fatores são determinados baseados na diferença dada pela função resíduo (eq.:IV) e podem ser analisados a cada ciclo de ajuste que o programa realizar. O R_{wp} é um termo ponderado, fornecido através da seguinte expressão:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i [y_{i(obs)} - y_{i(cal)}]^2}{\sum_i w_i [y_{i(obs)}]^2} \right]^{1/2} \quad (Eq.: VII)$$

Já o fator R_{exp} vai indicar o valor que é esperado estatisticamente, sendo fornecido por:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i [y_{i(obs)}]^2} \right]^{1/2} \quad (Eq.: VIII)$$

Em que N é o número de pontos utilizados e P indica o número de parâmetros refinados.

Além de fornecer dados diretos que permitem investigar as possíveis mudanças nos parâmetros de rede, volume da célula unitária, etc. o refinamento *Rietveld* fornece, indiretamente, suporte para o cálculo do tamanho do cristalito através da equação desenvolvida pelo físico *Paul Hermann Scherrer* [59]. Este forneceu uma descrição matemática que relaciona a largura à meia altura do pico de difração (FWHM), o ângulo de *Bragg* (θ) e o comprimento de onda dos raios X (λ) ao tamanho médio dos cristalitos, dada pela equação a seguir:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (Eq.: IX)$$

Na relação acima, τ é o tamanho médio do cristalito; o parâmetro k é uma constante adimensional, que depende da forma considerada dos cristalitos que compõem a amostra, geralmente essa constante pode assumir diferentes valores; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na difração de raios X; θ é o ângulo em que ocorre a reflexão de *Bragg* e β é o alargamento da linha na metade da intensidade máxima do pico (largura a meia altura).

Na prática, ao empregar a equação de *Scherrer*, é preciso fazer um desconto da contribuição instrumental, que é realizado por meio de uma medida de referência. Essa correção foi realizada neste trabalho, através dos valores de W , V e U . Os detalhes estão mostrados na seção 3.2.3.

2.1.2 - Absorção de raios X (XAS)

O alicerce para entender as propriedades macroscópicas dos materiais óxidos é obter uma compreensão detalhada da estrutura em nível atômico. Uma das técnicas de caracterização mais poderosa e completa para a realização dessa investigação é a espectroscopia de absorção de raios X (XAS – abreviação do inglês *X-ray absorption spectroscopy*), que permite extrair dos compostos informações relacionadas ao possível estado de oxidação do elemento que é alvo de interesse, coordenação local, entre outras [68].

Essa técnica se baseia, conceitualmente, no fato que os raios X incidentes sobre a amostra interagem com a matéria, sofrendo uma absorção pelos elétrons das camadas mais internas de um átomo que constitui a amostra, como os elétrons das camadas K e L. Isso ocorre quando a energia dos fótons incididos tem valores similares ao da energia de ligação desses elétrons de caroço, tendo como consequência uma absorção intensa para essa energia, conhecida como borda de absorção, como mostra a figura 2.3. Assim, a análise é feita através do gráfico do coeficiente de absorção (μ) em função da energia de excitação do raio X [69].

A figura 2.3 mostra um exemplo típico do espectro de XAS. Basicamente, o estudo é feito dividindo esse gráfico em três regiões, a pré-borda, a borda de absorção e a região que é dividida em XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray*

Absorption Fine Structure). A análise de cada região fornece as diferentes informações – já citadas – sobre a estrutura local. Porém, neste trabalho, apenas a região de XANES foi investigada.

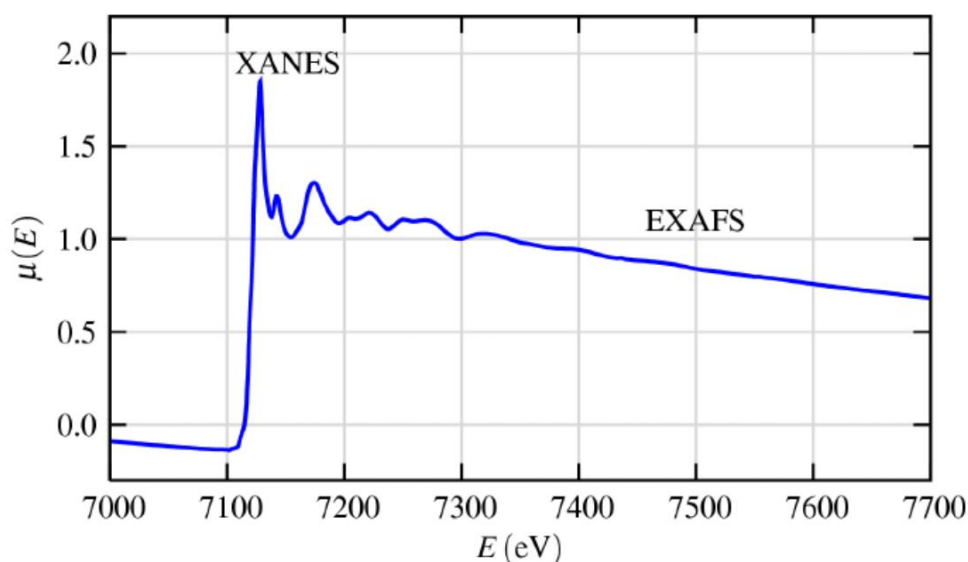


Figura 2.3: Espectro de absorção em função da energia dos raios X incidentes. Figura retirada da referência [70].

Por fim, cabe destacar que essa técnica pode ser medida através de dois modos: transmissão (no qual as intensidades dos raios X incidente e transmitido no material são medidas para ser obtido o coeficiente de absorção) ou no modo fluorescência (em que são medidas as radiações emitidas, devido às transições dos elétrons de camadas mais externas no processo de ocupação de buracos, que são formados pela ejeção dos elétrons localizados em camadas mais internas). Amostras concentradas são melhor analisadas no modo de transmissão. Porém, aquelas com baixas concentrações do elemento investigado, como a concentração de dopantes utilizada neste trabalho, o modo fluorescência é mais indicado [71].

2.2 - LUMINESCÊNCIA

A luminescência pode ser definida como um fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por um composto, quando este é submetido a algum tipo de estímulo energético, processo conhecido como excitação. Este é fundamental para que ocorra a

promoção de elétrons, presentes em níveis energéticos mais estáveis, para os níveis de energia mais elevados (instáveis), o que caracteriza o processo de excitação.

Existem diferentes métodos para serem aplicados e conseguir excitar um material. A depender do tipo de energia empregada para este fim, o fenômeno luminescente pode receber diferentes classificações. Assim, por exemplo, na fotoluminescência são utilizados fótons de uma radiação eletromagnética que se encontra no espectro visível ou radiação ultravioleta. Já na radioluminescência são utilizadas radiações ionizantes, como raios X, raios beta e gama. Outras situações são: catodoluminescência, quando a excitação é feita por um feixe de elétrons; eletroluminescência, ao utilizar uma corrente elétrica ou um forte campo elétrico; quimioluminescência, quando a energia utilizada é proveniente de uma reação química; triboluminescência, utilizando energia mecânica; entre outras. Cabe destacar que no caso da termoluminescência, a emissão ocorre através de um estímulo térmico, mas isto não deve ser confundido com uma radiação térmica (incandescência), que é um fenômeno que ocorre ao aquecer um material em temperaturas superiores a 600 °C [12].

A emissão de fótons pelo material ocorre quando os elétrons, ao receberem energia suficiente e serem promovidos para os níveis excitados, retornam ao estado fundamental. De um modo geral, esses fótons emitidos possuem uma quantidade de energia menor que aquele utilizado na excitação³, correspondendo à diferença entre os níveis em que ocorreu a transição. Porém, alguns materiais não apresentam luminescência, isso porque o processo de relaxamento pode ocorrer, também, através de transições não radiativas. Neste caso, a energia absorvida no processo de excitação é convertida em vibrações na rede hospedeira (fônons) [12]. Logo, para se obter um material luminescente eficiente é necessário eliminar esses processos não radiativos. Já no caso de emissões, é comum que a radiação luminescente aconteça para a região espectral do visível, porém, essa emissão pode ocorrer também para outras regiões, a exemplo, do infravermelho e ultravioleta⁴. Cabe destacar que o comprimento de onda emitido é característico do íon ativador e da matriz hospedeira a qual esse pertence, não sendo dependente direto da radiação incidente [72].

³ Essa característica é descrita pela Lei de *Stokes*, segundo a qual o comprimento de onda da radiação emitida pelos compostos luminescentes é sempre maior que o da radiação incidente.

⁴ Geralmente os estudos sobre os materiais luminescentes estão voltados para emissão de luz visível. No presente trabalho, iremos focar nesse intervalo espectral.

Todo esse fenômeno descrito para a luminescência está ilustrado no diagrama de energia da figura 2.4. Nesta, podemos observar que, após os elétrons serem elevados do nível fundamental (S_0) aos níveis excitados (S_1 e S_2), vários eventos podem ocorrer e, então, a luminescência pode ser dividida em duas grandes categorias: fluorescência e fosforescência. Comumente, essa divisão é feita em relação ao tempo de duração da emissão após ser cessada a fonte de excitação. Se a emissão ocorrer em um tempo $\tau < 10^{-8}$ s (segundos), a luminescência é caracterizada como fluorescência. Por outro lado, se a emissão permanecer por um tempo $\tau > 10^{-8}$ s, tem-se um caso de fosforescência. Porém, alguns autores não utilizam esse tempo como a única condição para essa diferenciação [73]. Para mais, esse tempo pode fortemente influenciado pela presença de um nível metaestável na região proibida, também chamado de armadilha, que pode aprisionar um elétron até que este receba uma quantidade de energia suficiente para sair e retornar ao nível fundamental.

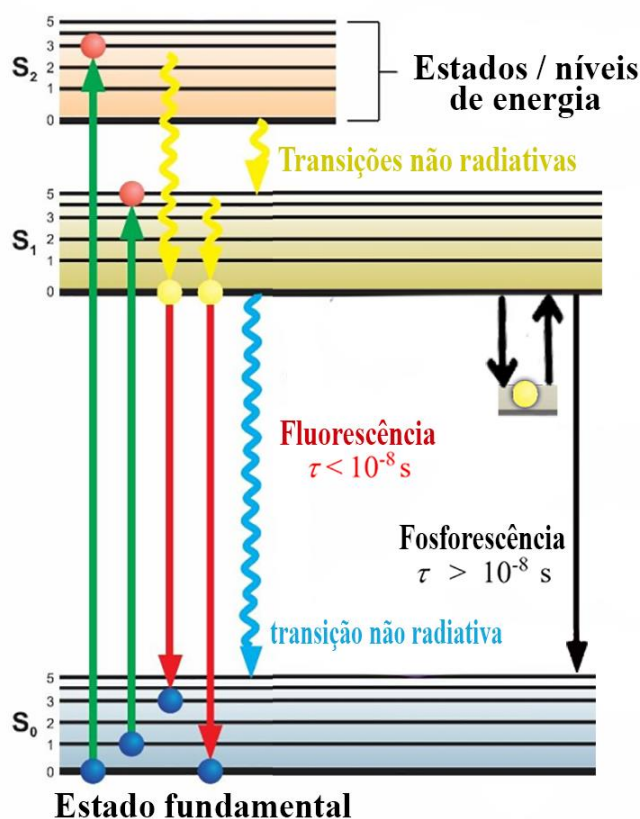


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para mostrar os processos de fluorescência e fosforescência. Adaptada [74].

Neste trabalho, a investigação das propriedades de emissões luminescentes do composto formado será realizada através de medidas de fotoluminescência (PL) e radioluminescência (RL). Para algumas amostras também foram obtidas medidas de Luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL), que se trata de um exemplo típico de RL. Compostos que emitem luz quando expostos a radiação ionizante são também chamados de cintiladores [75]. Basicamente, o processo de RL acontece através das seguintes etapas: absorção, transporte dos portadores de carga e a emissão luminescente. Na absorção, a interação entre a radiação ionizante e o material faz surgir vários pares de elétrons-buracos, que são multiplicados devido ao decaimento radiativo (raios X característico) e não radiativo (processo Auger), como também ao espalhamento inelástico [76]. No processo de transporte, os portadores de carga migram pela estrutura eletrônica do material, podendo ocorrer uma perda de energia de maneira não radiativa. Por fim, a emissão da luminescência acontece por meio da recombinação dos elétrons e buracos com a emissão de radiação [77].

2.3 - O ALUMINADO DE ÍTRIO – YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

O YAG é um composto que tem sido bastante estudado ao longo dos últimos anos, principalmente devido às suas propriedades intrínsecas e versatilidade como hospedeiro para íons dopantes e codopantes [78–81]. Esse composto possui uma estrutura geral do tipo *garnet*, a qual possui uma fórmula química $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, em que *A*, *B* e *C* são íons metálicos, os quais podem ocupar diferentes sítios de simetria [82]. No caso do YAG, de acordo com essa fórmula, *A* é ocupado pelo cátion Y^{3+} , possuindo simetria dodecaédrica e uma coordenação de oito íons de oxigênio (O^{2-}), enquanto que os íons de alumínio ocupam os sítios não equivalentes *B* e *C*, os quais possuem simetria octaédrica e tetraédrica, coordenados por seis e quatro oxigênios, respectivamente [83]. Isso fica mais claro ao realizar uma análise da célula unitária do YAG, a qual dispõe de 160 átomos, distribuídos em uma estrutura cristalina ccc – cúbica de corpo centrado – pertencente ao grupo espacial $Ia3d$, apresentando parâmetros de rede de aproximadamente 12 Å [84]. Na figura 2.5 é mostrada uma representação dessa célula unitária, que foi obtida através do *software VESTA*⁵, a qual apresenta os detalhes mencionados.

⁵ Disponível em: <<http://jp-minerals.org/vesta/en/>>. Acessado em: julho de 2022.

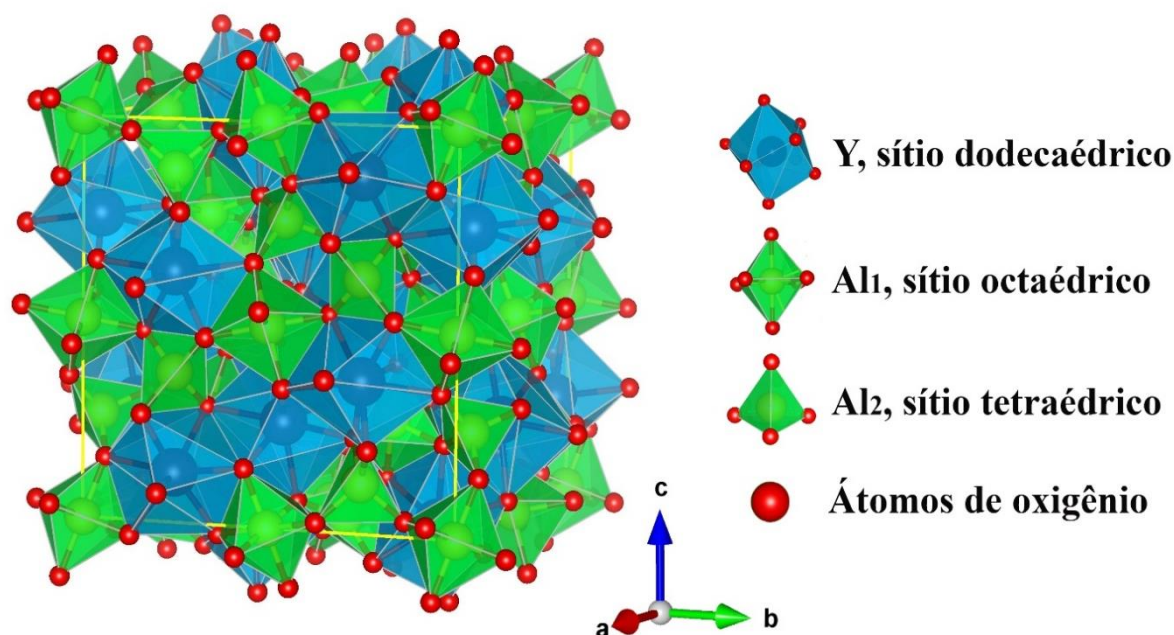


Figura 2.5: Representação da célula unitária do YAG, obtida através do software VESTA [85].

Algumas propriedades intrínsecas apresentadas pelo YAG o tornam bastante atrativo para diversas aplicações em diferentes áreas, como nos ramos da medicina, do militarismo, industrial, da pesquisa científica, entre outros [86–88]. O destaque nessas propriedades é a manifestação de características de resistência, como a estabilidade cintilante, mecânica, química e térmica [4, 42, 43, 46]. Esta última é marcada pelo seu alto ponto de fusão, aproximadamente 2243 K [89], sua baixa expansão térmica ($7,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e sua alta resistência a fluência em elevadas temperaturas [90]. Além disso, esse composto possui um *band gap* eletrônico de, aproximadamente, 6,5 eV, que pode ser modificado utilizando diferentes estratégias [84].

A primeira aplicação prática proposta para o referente composto foi desenvolvida no ano de 1964, em que os autores *Geusic et al.* [91], empregando o neodímio (Nd^{3+}) como dopante, relataram esse composto como sendo um material hospedeiro bastante indicado para *laser* de estado sólido, principalmente por apresentar as características de alta estabilidade já mencionadas. Mais de meio século depois do seu surgimento, o YAG:Nd ainda continua ocupando a posição de liderança na construção desses *lasers* [83]. Entretanto, ao longo desses anos o YAG foi bastante investigado e, evidentemente, novas aplicações foram ampliadas para ele, principalmente como fonte de iluminação [48]. Isso se deve ao surgimento de novas

propriedades luminescentes, sobretudo quando íons dopantes são incorporados em sua rede cristalina. Os elementos mais empregados no processo de dopagem são íons terras raras, mas recentemente metais de transição têm sido utilizados, principalmente por terem um custo mais baixo e atender à finalidade proposta [92, 93]. Por outro lado, a utilização desses metais como dopantes apresentam algumas desvantagens, uma delas é a regulação do seu estado de carga [93].

Uma composição que tem sido amplamente utilizada para iluminação é o YAG:Ce³⁺, principalmente devido à sua excelente absorção de luz azul e alta eficiência quântica [20]. Esse composto trata-se de um fósforo predominantemente amarelo e, como vimos na seção 1.2, quando combinado com chips azuis InGaN/GaN, forma um sistema de emissão de luz branca [81]. A desvantagem em utilizar esse sistema reside no baixo CRI – índice de renderização de cor – devido à ausência da componente de emissão vermelha [20, 94]. Outras desvantagens do YAG:Ce³⁺ também têm sido apontadas no trabalho de *Lu et al.* [95].

Uma forma de contornar essa dificuldade é produzir um fósforo capaz de gerar luz branca por meio das emissões nas principais regiões do espectro visível: vermelha, verde e azul. Dito isto, no trabalho de *Santos et al.* [96], os autores investigaram as propriedades espectroscópicas do YAG:Tb³⁺ e observaram que esse composto é capaz de emitir diferentes cores na região espectral do violeta/azul ao verde, a depender da variação na concentração de Tb³⁺. A forma de seu espectro torna esse material favorável para o uso em dispositivos de exibição com ótimo contraste, principalmente em ambientes abertos [97]. Já no trabalho de *Skrudienne et al.* [98], os autores relataram uma emissão de luz vermelha do YAG:Eu³⁺, devido as transições que surgem no intervalo de 590-720 nm. Esse fósforo é bastante indicado para muitos dispositivos ópticos e uma variedade de lâmpadas [99]. Portanto, o YAG se mostrou bastante adequado como aceitador de íons dopantes, principalmente os elementos terras raras⁶, o que faz manifestar novas propriedades luminescentes. Frequentemente os dopantes são incorporados nos sítios dodecaédricos, substituindo os íons de Y³⁺. Isso se deve, essencialmente, ao fato de os raios iônicos serem bastante próximos, mas também à similaridade química e ao número de coordenação.

⁶ A maioria desses elementos possuem a camada 4f semipreenchida, o que os tornam opticamente ativos, pois eles permitem transições de elétrons entre os orbitais vazios por meio de absorção e emissão na região do ultravioleta ao infravermelho, sendo uma emissão bem característica do elemento e, relativamente, insensível ao hospedeiro [215].

Alguns trabalhos também relataram o uso de alcalinos terrosos como substituto parcial em diferentes hospedeiros, com objetivo de melhorar as propriedades luminescentes de emissão [98, 100, 101]. O trabalho de *Rai et al.* [101] apontou um aumento de 4,5 vezes na intensidade de fotoluminescência do composto $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ quando o Ca^{2+} foi empregado como codopante. Um comportamento semelhante também foi observado por *Kumari and Manam* [30], que também utilizou outros alcalinos terrosos além do Ca^{2+} . Numa investigação preliminar do efeito do codopante alcalino terroso (Sr^{2+}) nas propriedades luminescentes, *Silveira et al.* [78] mostrou uma mudança na emissão do $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$.

Assim, como não se conhecem ainda os efeitos do Ca^{2+} , como codopante desse composto, no presente trabalho será realizada essa investigação, com a finalidade principal de melhorar a sua emissão vermelha. Portanto, nesse contexto, foi obtido o composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado e codopado com íons de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Ca^{2+} , com a finalidade de alcançar essas emissões características em regiões desejadas e superar as dificuldades já mencionadas. Para isso, foi utilizado o método sol-gel modificado, o qual apresenta algumas vantagens em relação aos demais métodos químicos. Por exemplo, um método bastante empregado na síntese do YAG é o de reação de estado sólido, mas essa técnica exige altas temperaturas (superiores a 1600 °C) e longos intervalos de tempo de calcinação, para que se obtenha a fase pura sem a coexistência de fases espúrias, como YAP, YAM, entre outras [102]. Para mais, os seguintes métodos químicos também têm sido utilizado, como coprecipitação [103], glicotérmico [104], combustão [22], hidrotérmico [24] e Pechini modificado [105].

2.4 - MÉTODO SOL-GEL MODIFICADO

Muitas técnicas de produção de materiais foram desenvolvidas e relatadas ao longo dos anos. O método sol-gel se tornou um dos principais e mais utilizados para a síntese do YAG, pois se mostra versátil para preparação de diferentes compostos. Além disso, essa rota química permite a síntese de outros compostos com diferentes características, em baixas temperaturas e tempos de calcinação, permitindo a incorporação de espécies ativas na rede hospedeira durante os processos de hidrólise e policondensação [106]. Os primeiros relatos de sol e gel são datados por volta do século XIX [106, 107]. Desde então, a obtenção dessas substâncias tem sido melhorada progressivamente, na medida em que os pesquisadores foram utilizando-as no

processo de síntese de diferentes materiais, devido as diversas vantagens apresentadas, como a facilidade metodológica.

Basicamente, esse método baseia-se em formar uma rede de óxidos por meio de reações de polimerização de precursores químicos dissolvidos em um meio líquido. A característica básica da rota consiste de uma transição do sistema sol (um estado líquido e pouco viscoso, que corresponde à uma suspensão de partículas sólidas coloidais estáveis dentro desse líquido) para um sistema gel – considerado como uma fase mais viscosa, que se forma quando a dispersão homogênea presente no sol se torna mais rígida [108, 109]. De outra maneira, o gel pode ser considerado como sendo a composição de uma estrutura rígida de partículas coloidais ou por cadeias poliméricas que imobiliza o fluido nos seus interstícios. Essas etapas estão ilustradas na figura 2.6. Além disso, é importante ressaltar que as partículas consideradas coloidais devem ter um tamanho compreendido no intervalo de 1nm – 1µm, pequenas o suficiente para que seu peso não interfira na dispersão, acarretando em uma precipitação [107, 110].

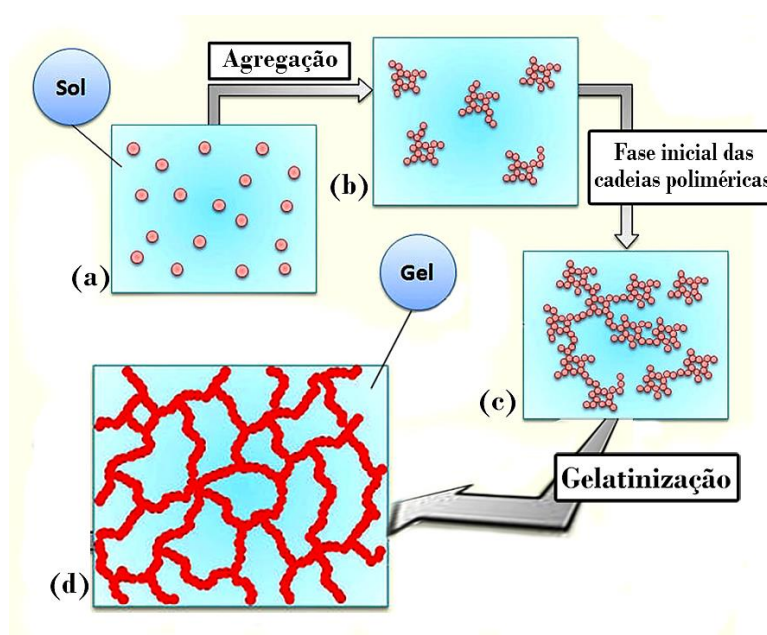


Figura 2.6: Etapas básicas do método sol-gel. Ilustração adaptada de [110].

Comumente, os líquidos mais empregados para o processo de dispersão das partículas é a água ou álcool, porém uma solução composta com a maior parte por água ou outros fluidos têm sido relatados em diferentes trabalhos [111, 112]. Quando a maior parte desse líquido é

removida, ocorre a formação do xerogel ou aerogel, dependendo da técnica que foi utilizada no processo de secagem [113]. Tradicionalmente, no método sol-gel, é utilizado o álcool polivinílico (PVA) [92, 114], mas diferentes agentes tem sido relatado para obtenção dos materiais, sendo eles utilizados ao longo dos anos, como a água de coco, rica em carboidratos [115, 116], uma mistura de ácido cítrico e etanol [111], polietilenoglicol [117] entre outros. No trabalho de *Sun et al.* [118], os autores relataram a utilização de carvão ativado na solução precursora durante a formação do sol, que desempenhou um papel de dispersante. Todas essas estratégias caracterizaram um método convencional, o sol-gel modificado.

No presente trabalho, foi utilizada uma solução composta de água destilada e glicose anidra como agente polimerizante. Uma das principais funções da glicose nesse processo é favorecer a formação do YAG, pois sua estrutura molecular, constituída por grupos hidroxila, possibilita uma cristalização com os íons à medida que o líquido é evaporado, como relatado no trabalho de *Liu e Xu* [119]. Nesse trabalho, os autores também relataram a necessidade de uma temperatura maior, para obter o composto com fase única, quando a quantidade de glicose diminuiu. Além disso, já é conhecida a capacidade que a glicose tem de alterar o pH das soluções, este que pode influenciar em diversas propriedades do material final obtido. Por fim, os grupos hidroxilas, que também estão presentes em outras moléculas, desempenham um papel muito importante durante as etapas do método sol-gel, principalmente por meio das reações de complexação e polimerização, que ocorrem devido aos radicais oxigenados. Uma relevância é a dispersão homogênea dos íons, principalmente durante as fases iniciais do processo.

Pode-se apontar como algumas vantagens que esse método oferece, a alta pureza, elevada cristalinidade e distribuição uniforme de tamanho de partículas, inclusive a homogeneidade na dispersão dos íons na rede [15, 107, 110]. Além da simplicidade no processo, as baixas temperaturas e menores tempos de calcinação possibilitam a obtenção de diferentes materiais, como vidros, cerâmicas, filmes e pós, orgânicos e inorgânicos, circunstância muito difícil através de outros métodos, como reação de estado sólido, o qual emprega altas temperaturas para a síntese [120]. Por fim, diante do exposto, é esperada uma versatilidade desta técnica, que não se caracteriza com uma complexidade no procedimento de fabricação, sendo ela eficaz na obtenção de partículas nanométricas.

CAPÍTULO III

MATERIAIS, METODOLOGIAS & TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão mostrados, detalhadamente, os materiais utilizados, a metodologia empregada e as técnicas experimentais que permitiram a síntese e a caracterização dos compostos para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 - SÍNTESE DAS AMOSTRAS

3.1.1 - Amostras produzidas

Neste trabalho, para realizar o estudo sistemático dos efeitos estruturais e luminescentes dos íons dopantes e codopantes, todas as amostras produzidas foram divididas em dois conjuntos, como mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Total de amostras produzidas de YAG dopadas e codopadas.

YAG:Eu,Tb	YAG:Eu,CA
YAG: PURA	
YAG: 0.0%Tb, 0.3%Eu	YAG: Eu, 0%Ca
YAG: 0.3%Tb, 0.3%Eu	YAG: Eu, 1%Ca
YAG: 0.5%Tb, 0.3%Eu	YAG: Eu, 2%Ca
YAG: 0.3%Tb, 0.0%Eu	YAG: Eu, 3%Ca
YAG: 0.3%Tb, 0.0%Eu	YAG: Eu, 5%Ca
YAG: 0.5%Tb, 0.5%Eu	YAG: Eu, 7%Ca
YAG: 1.0%Tb, 1.0%Eu	

Na tabela 3.1, no primeiro conjunto, estão as amostras contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} , com ambas concentrações sendo variadas. Já o segundo, para as amostras contendo Eu^{3+} e Ca^{2+} , apenas a concentração de Ca^{2+} foi variada.

3.1.2 - Metodologia para produção

Todas as amostras de YAG estudadas foram obtidas pelo método químico sol-gel modificado, em que foi utilizada a glicose como agente polimerizante. A decisão em optar pelo emprego desse método é atribuída às inúmeras vantagens que ele oferece, como já foram discutidas na seção 2.4. Para realizar a preparação dessas amostras, os seguintes reagentes químicos foram utilizados para formar a solução inicial: nitrato de ítrio hexahidratado, nitrato de alumínio nonahidratado, nitrato de európio pentahidratado, nitrato de térbio hexahidratado, nitrato de cálcio tetra hidratado e glicose anidra. Na Tabela 3.2 são mostradas, detalhadamente, as composições químicas, a pureza e a marca de todos os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 3.2: Detalhamento dos reagentes empregados no processo químico de produção das amostras de YAG dopadas e codopadas.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	M.M. (g/mol)	Marca
Nitrato de ítrio	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,80	380,02	Sigma-Aldrich
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,99	375,13	Sigma-Aldrich
Nitrato de európio	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,99	428,05	Sigma-Aldrich
Nitrato de térbio	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99	453,03	Sigma-Aldrich
Nitrato de cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,00	236,15	Sigma-Aldrich
Glicose anidra	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\geq 99,50$	180,16	Neon

Informação: M.M. é a massa molar de cada reagente.

Basicamente, os principais procedimentos aplicados na rota química se dividem em três etapas:

Etapa 1

Primeiramente foram realizados os cálculos estequiométricos, através das massas molares dos reagentes (que estão presentes na Tabela 3.1) e do composto que se deseja formar, o $Y_3Al_5O_{12}$, com a finalidade de obter as massas de cada reagente (em gramas) que deveriam ser adicionadas, simultaneamente, em 20 ml de água destilada para formar a solução precursora. É importante ressaltar que as quantidades de glicose¹ e de água foram mantidas fixas para todas as amostras, tomando como referência a produção de 1g de YAG.

Para o primeiro conjunto de amostras, o cálculo estequiométrico foi realizado com base na regra abaixo (3.1), em que x e y assumem diferentes valores entre 0,00 – 0,03:



Por outro lado, no segundo conjunto de amostras, a estequiometria foi realizada através da regra 3.2, a qual o valor para a quantidade de európio se manteve fixo em 0,03, enquanto que o valor de y variou entre 0,00 – 0,21:



Etapa 2

Esta é a etapa de secagem, caracterizada principalmente pela transição de sol para gel. É aqui que a solução, formada na primeira etapa, é colocada sob agitação em um béquer e submetida a um aquecimento de 100 °C, com a finalidade de eliminação da água através da vaporização e formação do gel. Após cerca de 3h, a solução se torna mais viscosa e consistente, apresentando características de um melaço, a qual muitos autores dão o nome de xerogel. Com isso, finaliza-se esta etapa e torna o gel precursor pronto para o processo de calcinação.

¹ Um trabalho anterior foi realizado para investigar a influência da glicose nas propriedades estruturais e luminescentes do YAG:Eu [110]. A proporção de glicose ideal relatada naquele trabalho foi utilizada aqui para a produção de todas as amostras.

Etapa 3

O último procedimento é caracterizado pela efetiva obtenção do YAG, através da calcinação do precursor (o gel). O xerogel é colocado em um cadinho e submetido ao tratamento térmico de 900 °C durante duas horas, com o objetivo de eliminar as partes orgânicas ainda presentes e obter a formação da fase cristalina. Para isso, foi utilizado um forno da marca *VRC-LEXUS* que aqueceu a uma taxa de 3 °C por minuto. Após a retirada das amostras do forno, elas foram maceradas utilizando um almofariz de ágata para formar um pó uniforme, o qual estava pronto para ser submetido às caracterizações estruturais e luminescentes. Essas etapas descritas estão ilustradas na série de imagens sequenciais mostradas na figura 3.1 e resumido no fluxograma da figura 3.2.

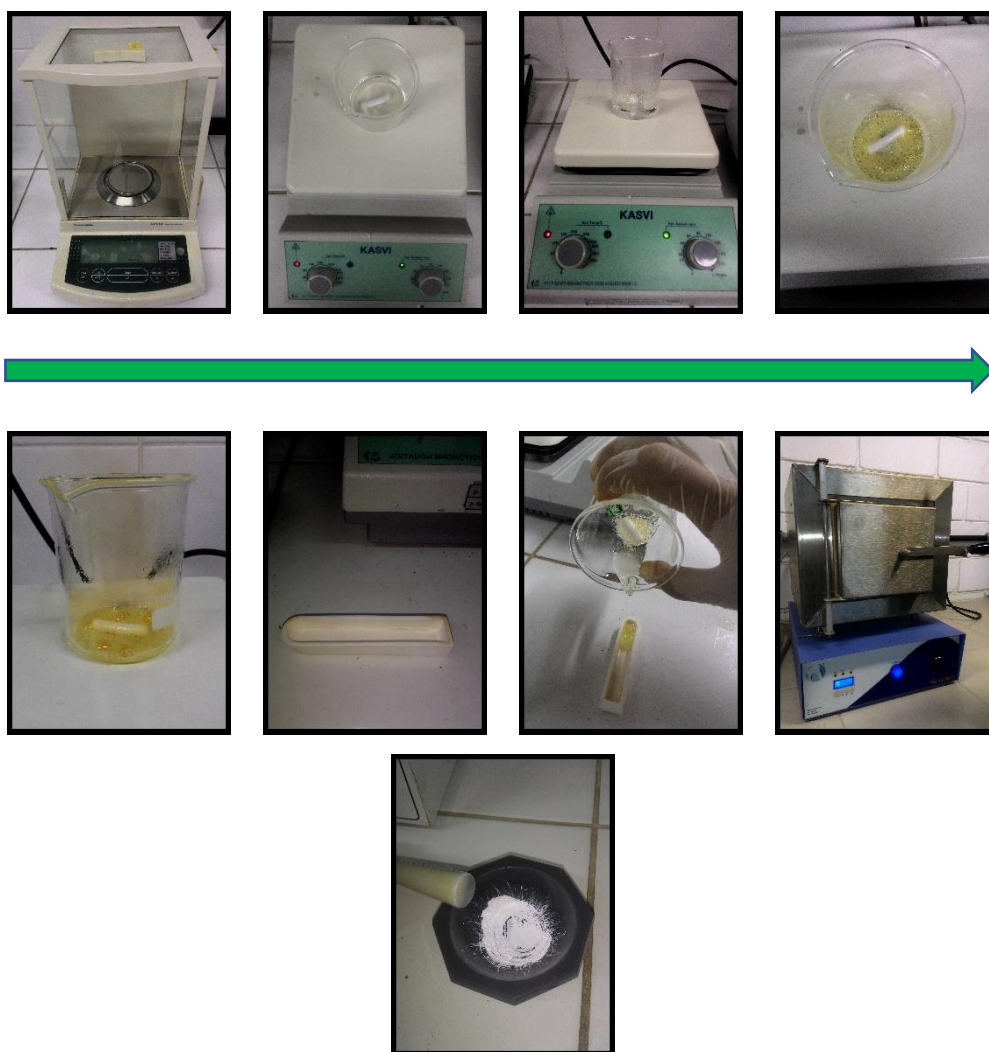


Figura 3.1: Sequência esquemática dos procedimentos aplicados na produção do YAG por meio do método sol-gel modificado.

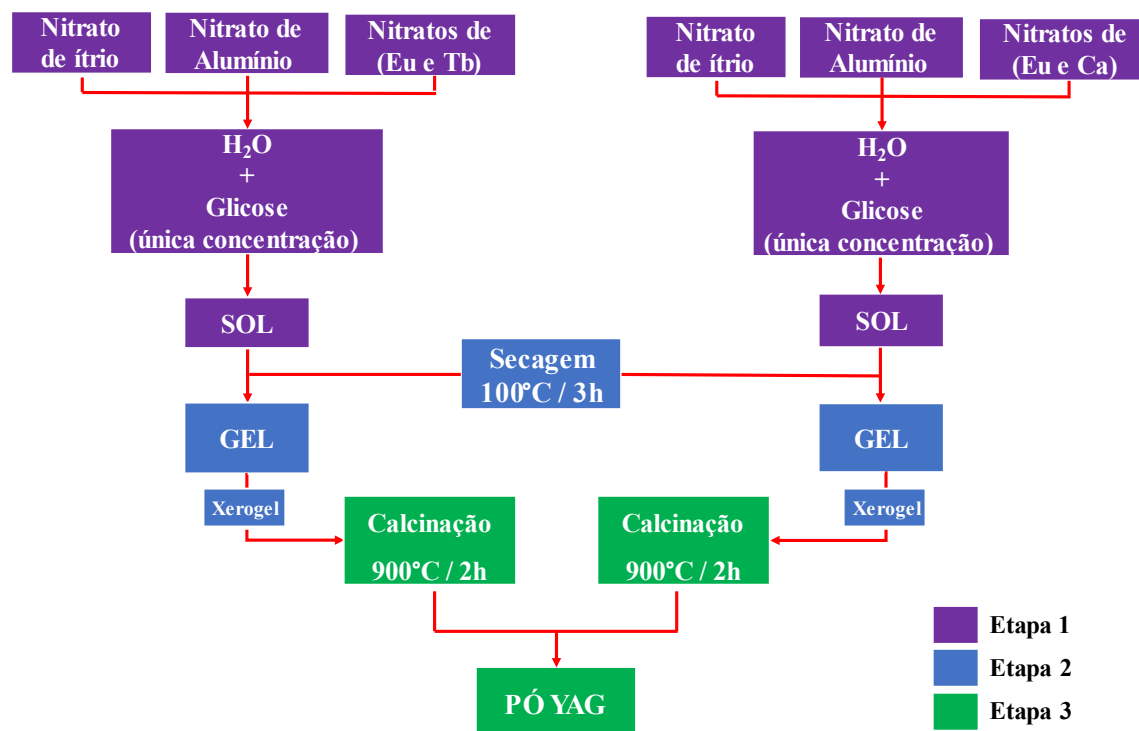


Figura 3.2: Fluxograma das etapas do processo de síntese sol-gel, de todas as amostras de YAG, utilizando os reagentes apresentados na Tabela 3.1.

3.2 - TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1 - Difração de Raios X (DRX)

Para investigar algumas propriedades da estrutura cristalina de todas as amostras obtidas, a técnica de DRX foi empregada. Essa técnica, que já foi discutida e detalhada teoricamente na seção 2.1, é uma das mais aplicadas e poderosa para a investigação da estrutura de materiais cristalinos. Assim, seguindo as ideias de *Bragg*, de que o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre os átomos no material aqui formado, essas ondas iriam difratar e, portanto, essa técnica poderia ser aplicada para identificar a fase e extrair informações qualitativas e quantitativas. É importante ressaltar que para cada composto de fase única, existe um único padrão de DRX que é resultado da interferência construtiva, consequência das disposições dos átomos.

Todas as amostras produzidas foram investigadas através dessa técnica, em que as medidas de DRX registradas foram realizadas com o difratômetro *EMPYREAN SERIES 2* da

Panalytical, o qual possui um tubo de Cu com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,5419 \text{ \AA}$. Esse equipamento está localizado no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho.

As condições de operação do difratômetro utilizadas para realizar as medidas foram:

- (i) Aplicação de uma corrente de 40mA e uma tensão de 40KV;
- (ii) O intervalo 2θ varrido foi de 20° a 80° , com um passo angular de $0,013^\circ$;
- (iii) As medidas foram realizadas em temperatura ambiente;

O padrão que foi obtido, após a realização das medidas, é caracterizado por picos de intensidade bem definidos em função da posição angular 2θ . Com esses padrões foram feitas as análises qualitativas, que tem como finalidade principal, a identificação das fases cristalinas presentes no material que se formou. Essa análise, efetivamente, é uma comparação da intensidade e da posição dos picos dos padrões obtidos experimentalmente com aqueles do padrão teórico, fornecido pelo banco de dados cristalográficos (ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*). Essas análises foram realizadas através do *software X'Pert High Score Plus*.

3.2.2 - Refinamento *Rietveld*

Após obter os difratogramas e realizar as análises qualitativas, foi empregado o método de refinamento *Rietveld* para analisar de maneira mais aprofundada a estrutura que se formou. Esse método é muito utilizado mundialmente na cristalografia pelo público científico, pois a extração dos dados da estrutura é bastante simplificada. Com ele, pode-se obter os valores dos parâmetros de rede, tamanho do cristalito, fator de ocupação e confirmar a geometria da célula unitária. Assim, A principal finalidade de aplicar o método de *Rietveld* foi investigar o comportamento dos parâmetros de rede quando a concentração dos íons dopantes e codopantes sofreu variações.

Como já foi discutido na seção 2.1, esse método trata-se de basicamente do ajuste, de um perfil de difração calculado, ao padrão obtido experimentalmente, através da minimização do quadrado da diferença entre suas intensidades. A otimização matemática dessa diferença entre os dados calculados e experimentais é conhecida como método dos mínimos quadrados.

Para isso, o ajuste foi realizado por meio do *software* livre *FullProf*², versão *July-2022*. É importante ressaltar que para aplicar esse método, é necessário um prévio conhecimento da estrutura, pois o processo é iniciado com a criação ou edição de um arquivo com extensão *.pcr*, que é o arquivo que contém as informações básicas de entrada, como o comprimento de onda que foi utilizado, os valores de *background*, a função a ser ajustada (*Pseudo-Voigt*), a simetria de grupo espacial, posições atômicas, entre outras informações sobre o composto YAG. Tais informações também estão disponíveis no banco de dados cristalográficos ICSD, que tem acesso através do arquivo com extensão (formato) *.cif*.

Por fim, embora existam passos ordenados e estratégias a serem realizados durante o processo de refinamento, os parâmetros refináveis seguiram uma ordem de execução, que estão mostrados na tabela 3.3. Essa sequência foi aplicada no refinamento de todas as amostras produzidas neste trabalho, pois foi a melhor sequência de ciclo para obter a melhor curva ajustada. Ao final desses ciclos, as informações da estrutura podem ser encontradas nos arquivos de saída do programa.

Tabela 3.2: Sequência de parâmetros refinados através do *FullProf*.

Ordem	Parâmetro
1	Fator de escala
2	Deslocamento da amostra
3	Linear <i>Background</i>
4	Parâmetros de rede
5	<i>W</i> (função perfil)
6	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
7	<i>N</i> 's e <i>B</i> 's
8	<i>U</i> , <i>V</i> , etc.
9	Fator térmico anisotrópico
10	Ponto zero

² Disponível na página <<https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>>. Acessada em: 12-05-2022.

3.2.3 - Cálculo do tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito pode ser obtido por diferentes estratégias. Neste trabalho, o tamanho médio estimado para os cristalitos foi calculado pela equação de *Scherrer* (Eq.: IX), que já foi apresentada na seção 2.1.1. Nessa equação, leva-se em consideração alguns termos que são extraídos do padrão de DRX, como a largura a meia altura do pico de difração e sua posição angular. Esses valores são obtidos com maior precisão por meio do refinamento *Rietveld*.

Para o termo k da eq. I, referente a constante de deformação, o valor utilizado foi de 0.9, partindo da hipótese de que os cristalitos desse material formado consistem de regiões esféricas. O valor do comprimento de onda que utilizado foi de 1,5419 Å, enquanto que o valor de θ dependeu do pico de difração que estava sendo analisado. Para o valor de β , que corresponde a largura à meia altura e também depende do pico analisado, foi necessário fazer uma correção devido a contribuição do alargamento instrumental. Essa correção é feita utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (Eq.: XII)$$

em que β_{inst}^2 é dada por:

$$\beta_{inst}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (Eq.: XIII)$$

Frequentemente o composto hexaboreto de lantânio (LaB₆) é utilizado como material de referência para medir o alargamento instrumental. Isso se deve, principalmente, porque esse material apresenta características especiais, como alta homogeneidade e baixa microdeformação. É de grande importância levar em consideração essa contribuição que o instrumento de medida agrega ao alargamento do pico, pois fazendo essa correção pode-se obter uma estimativa mais precisa para os tamanhos dos cristalitos dos compostos formados.

3.2.4 - Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Outra técnica bastante empregada para caracterização estrutural dos diversos tipos de materiais é a espectroscopia de absorção de raios X. Com esta, diferentes informações da

estrutura podem ser obtidas, pois ela realiza uma sondagem ao redor do átomo de interesse, isto é, realiza uma análise da ordem a curto alcance do material.

Como foi observado na seção 2.1, o espectro de absorção de raios X é dividido em algumas regiões principais para serem analisadas, as quais podem fornecer informações quanto ao estado de oxidação, número de coordenação, distâncias aos primeiros vizinhos, entre outras. Neste trabalho, a principal finalidade da utilização desta técnica foi investigar o estado de oxidação dos íons de európio. Portanto, apenas a região de XANES foi de efetivo interesse.

Cabe destacar que essa investigação foi realizada apenas para as amostras que continham európio, do conjunto YAG:Eu,Tb. Dito isto, essas medidas de absorção de raios X foram realizadas na linha de luz XAFS2, no LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – através da proposta #20180093. O LNLS está localizado na cidade de Campinas, São Paulo. Esses registros foram realizados em temperatura ambiente, no modo de fluorescência, com um intervalo de energia de 6950 – 7100 eV, intervalo que engloba a energia correspondente a borda de absorção L_{III} do íon de európio (equivalente a 6980 eV).

3.2.5 - Luminescência óptica estimulada por raios X (XEOL)

Com a finalidade de observar o comportamento da emissão luminescente, dos materiais produzidos, quando estes são expostos às radiações de alta energia (5 – 10 keV), como raios X, medidas de XEOL foram realizadas. Basicamente foram obtidos dois tipos de espectros XEOL:

- (i) XEOL integral – que são registrados simultaneamente com os espectros de XANES e consistem em curvas que indicam a intensidade de emissão total em função da energia utilizada para excitar o material. Para isso, foi utilizado um intervalo energético de 6950 – 7100 eV. O valor da energia correspondente à posição do máximo obtido nesse espectro, foi fixado, posteriormente, e utilizado para obter um outro espectro XEOL.
- (ii) XEOL – neste espectro luminescente, as principais transições do íon absorvedor são mostradas em função do comprimento de onda. Para obtê-lo, foi utilizado o valor de energia de 6982 eV para excitar as amostras. Observe que na obtenção desse

espectro de XEOL trata-se de uma situação típica do fenômeno de radioluminescência³.

Com essa técnica é possível avaliar a estabilidade cromática do YAG e, também, investigar se esse composto é indicado para aplicações como cintilador. O experimento para obter esses espectros foi realizado na linha de luz XAFS2, do LNLS, através da proposta #20180093. Uma fibra óptica *Ocean Optics* e uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928* foram usadas para registrar os espectros de XEOL integrado. Por outro lado, o espectro de emissão XEOL foram registrados utilizando uma fibra óptica e um espectrômetro *Ocean Optics QE65000*.

3.2.6 - Fotoluminescência (PL)

O fenômeno da fotoluminescência é mais uma das formas de luminescência, apresentada na seção 2.2. Através desta técnica é possível identificar e fazer caracterizações ópticas de íons dopantes presentes nos compostos formados. Fundamentalmente, neste processo de medida são obtidos dois espectros: um de excitação e outro de emissão. É através desses espectros que algumas propriedades do material podem ser analisadas, como a incorporação de íons dopantes e codopantes, simetria local do íon de Eu^{3+} e possíveis diferentes espécies e estado de oxidação em alguns casos.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas para todas as amostras produzidas, no Laboratório de Química Multiusuário II (CLQM - II) que está localizado no departamento de química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), campus Prof. José Aloísio de Campos. O aparato experimental conta com um espectrofluorímetro de modelo FP-8600, distribuído pelo fabricante *Jasco Parts Center*. Esse espectrofluorímetro é equipado com uma lâmpada de xenônio, 150 W, padrão de *Rhodamine B* e com um sistema fotométrico, que monitora a intensidade de saída da luz monocromática da lâmpada. Além disso, para a realizar as medidas, foi utilizado um suporte de modelo FDA – 808 para analisar compostos em forma de pó. Por fim, um computador recebe as informações do equipamento através do programa *user-friendly Spectra Manager™ II*, o qual é utilizado para a interpretação desses dados enviados do espectrofluorímetro para o computador.

³ Na seção 2.2 foram discutidas, brevemente, algumas formas de luminescência. A radioluminescência é uma delas.

Com o objetivo de poder comparar os resultados obtidos, as condições para realizar as medidas em cada conjunto de amostras foram mantidas. Assim, em todos os casos, essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente e foi necessário ter bastante cuidado e controle na quantidade de amostra utilizada. Na Tabela 3.3 são mostrados os parâmetros aplicados para o equipamento ser operado. Nessa mesma tabela, a largura da fenda para radiação incidente é quem determina a intensidade de radiação que irá incidir sobre a amostra, enquanto que a largura da fenda para radiação detectada controla a intensidade da radiação que irá para o detector.

Tabela 3.3: Detalhamento dos parâmetros utilizados no espectrofluorímetro para a realização das medidas de fotoluminescência dos dois conjuntos de amostras.

Parâmetros	YAG:Eu,Tb	YAG:Eu,Ca
Comprimento de onda de excitação ⁴	230 nm	225 nm
Comprimento de onda de monitoramento ⁵	385 nm e 592 nm	592 nm
Largura da fenda p/ radiação incidente	2.5 nm	2.5 nm
Largura da fenda p/ radiação detectada	2 nm	2 nm
Resposta	0.5 s	20 msec
Sensibilidade	Média	Média
Intervalo de dados	0.2 nm	0.2 nm
Velocidade de varredura	20 nm/min	20 nm/min
Faixa observada na emissão	300-750 nm	570 - 730 nm
Faixa observada na excitação	200 - 370 nm	200 - 420 nm

⁴ Comprimento de onda utilizado para excitar a amostra e observar o espectro de emissão.

⁵ Esse comprimento de onda corresponde ao máximo observado no espectro de emissão. É utilizado para observar o espectro de excitação.

3.2.7 - Radioluminescência (RL)

As características e condições de medidas, descritas neste tópico, foram aplicadas apenas para o conjunto de amostras YAG:Eu,Ca. Para esta situação, a fonte de excitação utilizada não foi a linha de luz do LNLS, como no caso das medidas de XEOL. Para essas novas medidas de radioluminescência (RL) foram utilizados os raios X de um difratômetro da *Rigaku Ultima+ Rint 2000/PC*, o qual possui um tubo de Cobalto (Co) com radiação $K\alpha(\text{Co}) = 1.789 \text{ \AA}$. Neste difratômetro foi empregada uma tensão de operação de 40 kV e uma corrente de 40mA.

Todos os espectros foram registrados em temperatura ambiente, através de uma fibra óptica que estava fixada em frente ao porta-amostra. Essa fibra, conectada a um espectrômetro *Ocean Optics HR2000*, enviava os sinais de emissão para um computador, o qual fazia todo processamento dos dados. Para cada amostra, eram realizadas três medidas para obtenção da curva média final. Na figura 3.3 é ilustrado o aparato experimental descrito para realizar as medidas de radioluminescência.

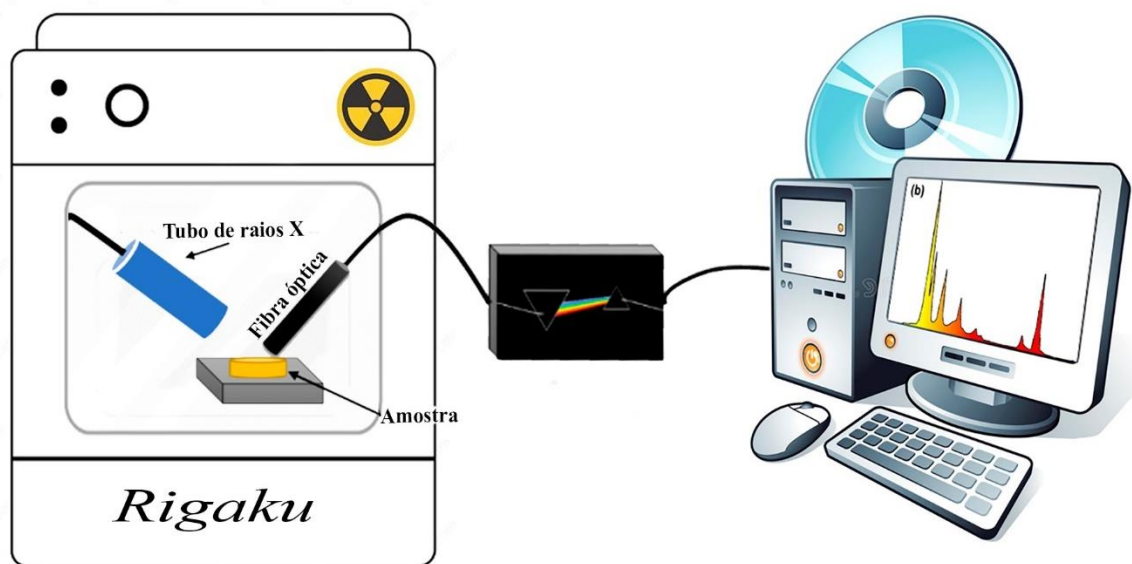


Figura 3.3: Ilustração básica do aparato experimental nas medidas de radioluminescência.

3.2.8 - Tempo de decaimento luminescente

Sabe-se que um material luminescente, em seu excitado, pode voltar ao seu estado fundamental tanto por processos não-radiativos – através de fônons – quanto por processos radiativos – com emissão de luz. Neste último processo, de um modo geral, os decaimentos luminescentes – em função do tempo – obedecem a um comportamento bi-exponencial decrescente. Dito isto, a função abaixo (eq. IV) foi a que melhor se ajustou aos dados obtidos das medidas, sendo utilizada para extrair as informações do tempo de decaimento de cada amostra.

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (Eq.: XIV)$$

Nessa equação, $I(t)$ é a intensidade luminescente emitida após cessada a excitação; I_0 é a intensidade inicial total; A_1 e A_2 correspondem as intensidades iniciais dos termos rápido e lento, respectivamente; τ_1 e τ_2 são atribuídos aos tempo de decaimento curto e longo, respectivamente [48].

É importante destacar que esta técnica foi aplicada apenas para o conjunto de amostras YAG:Eu,Tb. Para isso, foi utilizado o espectrofluorímetro do Laboratório de Química Multiusuário II (CLQM - II), da UFS, o mesmo utilizado para realizar as medidas de PL. Essas medidas, que foram realizadas em temperatura ambiente, também contaram com o suporte de modelo FDA – 808, usado para analisar compostos em forma de pó. Todas as condições de operação aplicadas do equipamento estão resumidas na tabela 3.4. Os sinais são enviados do espectrofluorímetro para o computador, o qual utiliza o *software user-friendly Spectra Manager™ II* para fazer a interpretação desses sinais e fornecer os gráficos, que são curvas da intensidade de emissão luminescente, em função do tempo.

Por último, finalizando este capítulo 3, destaca-se que todos os dados obtidos foram analisados e plotados em forma de gráficos, os quais foram feitos por meio do programa *OriginPro 2015 – Graphing & Analysis*, disponibilizado⁶ por *OriginLab*.

⁶ Está disponível na página da web <<http://originlab.com/>>. Acessada em: 22-05-2022.

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados no espectrofluorímetro para a realização das medidas de tempo de decaimento luminescente.

Parâmetros	Condição aplicada
Comprimento de onda de excitação	230 nm
Modo fotométrico	Intensidade de emissão
Largura da fenda p/ radiação incidente	2.5 nm
Largura da fenda p/ radiação detectada	2 nm
Resposta	0.5 s
Sensibilidade	Média
Intervalo de tempo	0 – 1000 s
Intervalo de dados	0.2 s
Intensidade normalizada	Off

CAPÍTULO IV

RESULTADOS & DISCUSSÕES

Neste capítulo serão mostradas todas as análises – qualitativas e quantitativas – dos dados obtidos das amostras produzidas nesse trabalho, resultado de diferentes técnicas de caracterização.

4.1 - YAG DOPADO COM TÉRBIO E EURÓPIO

Sintetizados todos os materiais para o estudo, o próximo passo foi a caracterização desses. O primeiro conjunto de amostras analisado foi de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+}$, inicialmente realizando um estudo estrutural e, posteriormente, um estudo sobre as propriedades luminescente. As técnicas utilizadas foram a difração de raios X (DRX), fotoluminescência (PL) e absorção de raios X (XAS).

Como já foi observado na figura 2.3, a estrutura do YAG dispõe de diferentes sítios ocupados por íons que podem ser substituídos por elementos dopantes. Porém, na grande maioria das vezes, esses dopantes são incorporados no sítio do ítrio, principalmente por possuírem valores de raio iônico aproximadamente iguais. Na figura 4.1 é mostrada a célula unitária, meramente ilustrativa¹, na qual é abordada a nossa proposta de incorporação na estrutura dos íons dopantes e codopantes (Tb^{3+} , Eu^{3+}). Essa suposição foi feita com base nas regras de química dos cristais, levando-se em consideração, principalmente, que os raios iônicos dos elementos envolvidos são semelhantes ($\text{Y} = 1,019 \text{ \AA}$; $\text{Tb} = 1,04 \text{ \AA}$; $\text{Eu} = 1,066 \text{ \AA}$) [121]. Além disso, outras razões justificam essa hipótese, como similaridade química e o número de coordenação.

¹Foi produzida através do software VESTA, utilizando os dados fornecidos pela ficha ICSD:236589 [202].

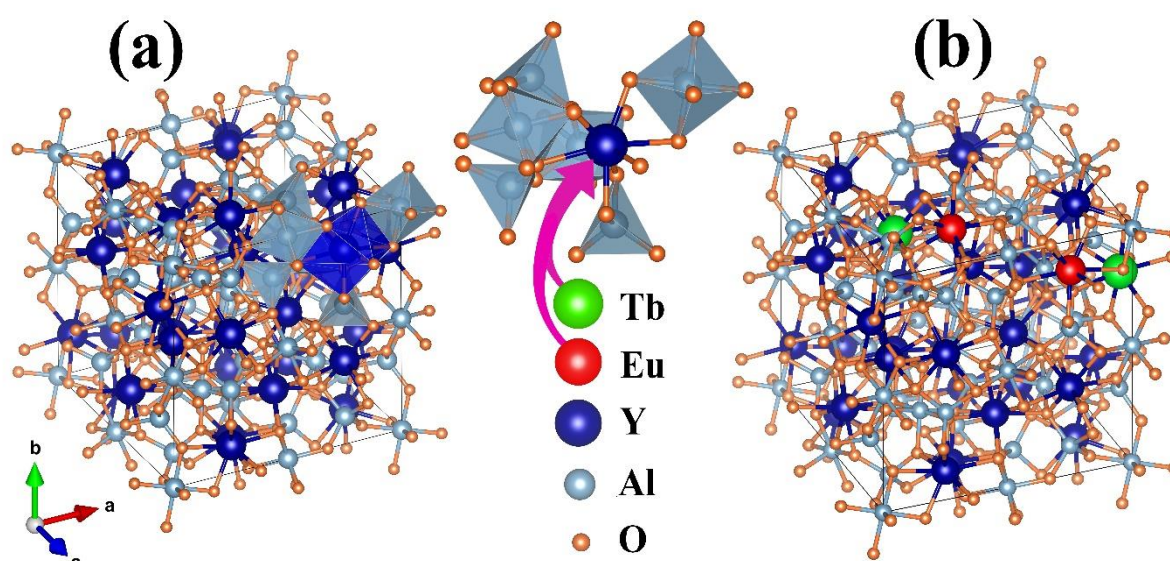


Figura 4.1: (a) Célula unitária cúbica de YAG (ICSD: 67103). (b) Demonstração da incorporação dos íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} no sítio dodecaédrico do Y^{3+} .

4.1.1 - Medidas de DRX

Com a finalidade principal de investigar a composição dos materiais formados, através da técnica de DRX também foi possível extrair e quantificar informações estruturais de cada material investigado. Na figura 4.2 são apresentados os padrões de difração para todas as amostras com diferentes proporções molares de Tb^{3+} e Eu^{3+} calcinadas a 900 °C por 2h, mantida fixa a concentração de glicose.

Na figura 4.2 – a), a concentração de Eu^{3+} foi mantida fixa em 0.3%, enquanto que a concentração de Tb^{3+} foi variada. Já na figura 4.2 – b), ambas as concentrações foram variadas. Para todos os casos, com base nas informações correspondentes ao material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ do CIF (ICSD:67103), fornecidas por *Simonov et al.* [122], foi possível observar que não houve uma diferença evidente entre os padrões das amostras, apesar da mudança na quantidade dos íons dopantes. Isso foi verificado por meio de uma análise qualitativa, através do *software X'Pert High Score Plus*, que realiza comparações entre os difratogramas obtidos com aqueles já estabelecidos na literatura. Dessa forma, fica demonstrado que, a matriz hospedeira possui boa aceitação da possível incorporação dos íons dopantes na estrutura e que o método sol-gel modificado é eficiente para obtenção de compostos altamente cristalinos, mesmo a temperaturas relativamente baixas, obtendo a fase desejável YAG sem a presença de fases

secundárias frequentemente relatadas na literatura. Recentemente *Chen et al.* [123] relatou a presença de fases cristalinas indesejáveis nas amostras preparadas com temperaturas abaixo de 1500 °C, como a composição YAM ($Y_4Al_2O_9$) e a perovskita YAP ($YAlO_3$) [39]. Em outros trabalhos também foi verificada a presença dessas e outras fases espúrias relacionadas com os óxidos de partida, como descrito por *Owoseni et al.* [124] e *Kosyanov et al.* [125].

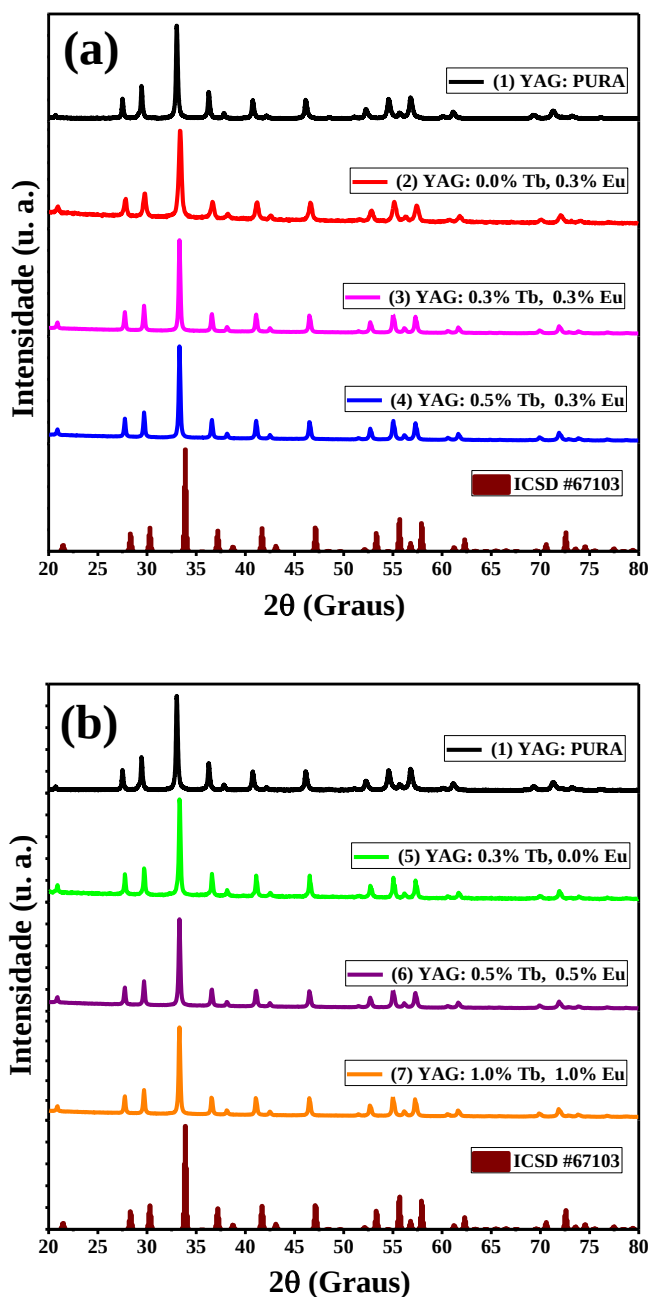


Figura 4.2: Padrões de DRX para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+} e Eu^{3+} , mantendo a concentração de glicose fixa, calcinadas em 900 °C durante 2h.

Com essa técnica de DRX também é possível constatar a alta cristalinidade dos compostos formados, característica de grande importância para os materiais utilizados em WLEDs [48], isso porque pode influenciar diretamente na emissão luminescente, como relatado por *Yang et al.* [126] e *Nascimento et al.* [127]. A maioria dos trabalhos na literatura aponta que o início do processo de cristalização do YAG acontece em torno de 900 °C [48, 128], estando em bastante acordo com os nossos resultados.

4.1.2 - Refinamento *Rietveld*

Após a análise de identificação da fase cristalina formada em cada amostra, através das medidas de DRX, utilizaremos esses difratogramas obtidos para extrair e investigar informações estruturais quantitativas, com o auxílio do método do referido refinamento.

Na figura 4.3 estão mostrados os resultados de todos os ajustes para as amostras dopadas com Tb³⁺ e Eu³⁺ em diferentes concentrações, inclusive a amostra pura, que foram realizados utilizando a função *pseudo-Voigt*, juntamente com as informações teóricas fornecidas por *Simonov et al.* (ICSD: 67103). Na legenda, as curvas dadas pelos pontos pretos correspondem aos dados obtidos experimentalmente, enquanto que as linhas vermelhas correspondem a curva calculada. Por fim, as linhas azuis correspondem a diferença entre elas. Através dessas, é fácil notar, visivelmente², que os refinamentos executados são bastante convincentes, uma vez que tais diferenças foram mínimas, ocorrendo uma boa sobreposição entre as curvas experimentais e calculadas. Para mais, numericamente, os fatores de qualidade corroboram tal afirmação, principalmente através dos valores de $\chi^2 \approx 1$, que estão apresentados na tabela 4.1.

As principais informações estruturais numéricas extraídas das amostras através do refinamento foram: os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e o tamanho médio dos cristalitos. Convém destacar que para obtenção do tamanho médio estimado dos cristalitos foi utilizada a equação de *Scherrer*³, com o valor para a constante de deformação, $k = 0,94$. Este valor é utilizado ao considerarmos que as partículas desse trabalho tem o formato esférico, com base em trabalhos da literatura que realizaram a investigação da morfologia [28, 126, 129–131].

² Não é a maneira mais confiável, pois existem outros elementos a serem averiguados. Porém, é bastante utilizada.

³ Já foi discutida na seção 2.1.1.

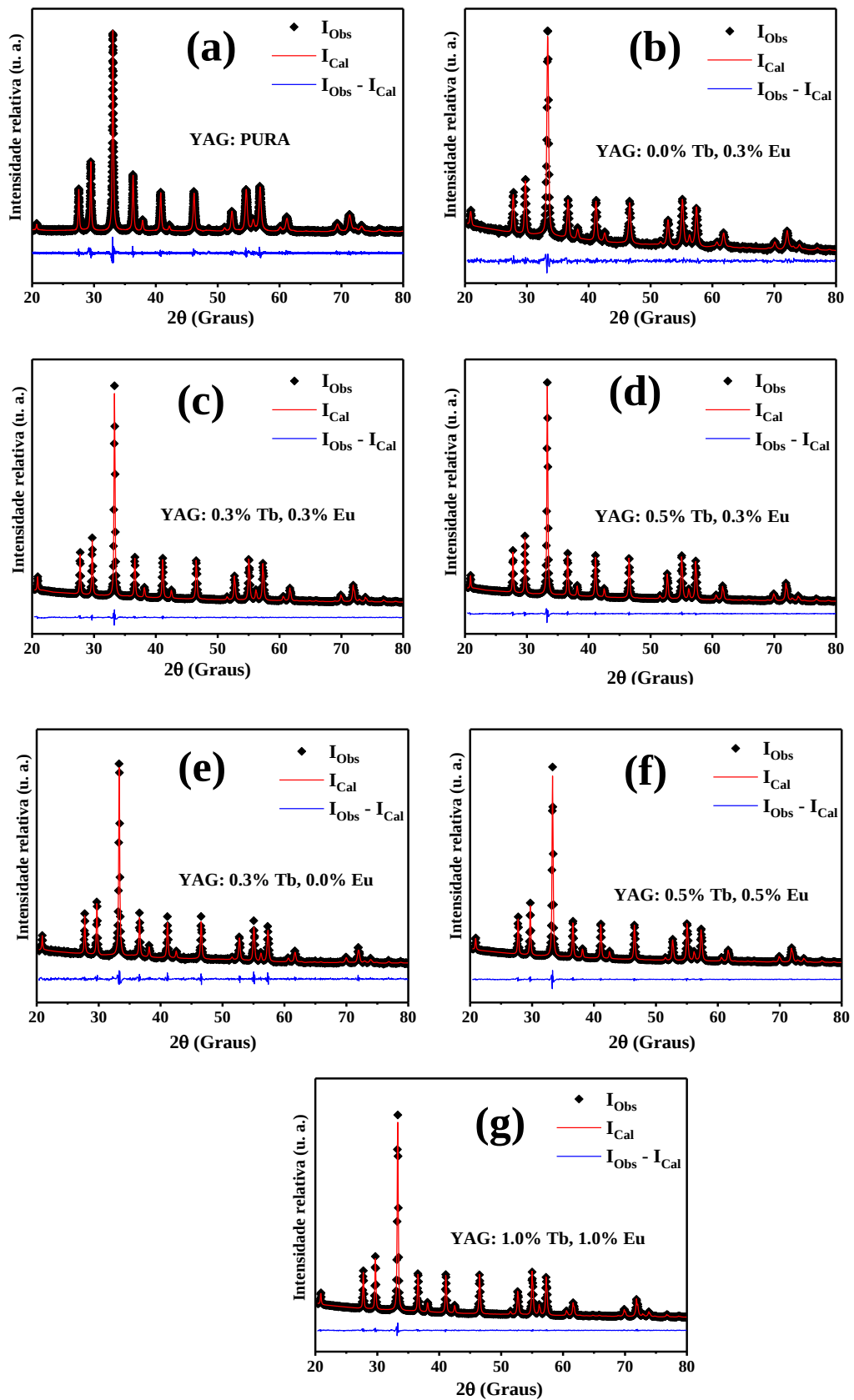


Figura 4.3: Difratomogramas observados e calculados através do refinamento Rietveld. (a) amostra pura; (b – d) amostras variando a concentração de Tb^{3+} ; (e – f) amostras com diferentes concentrações de Tb^{3+} e Eu^{3+} .

A partir da figura 4.3, nos gráficos (a) e (b), nota-se que a incorporação de Eu^{3+} na matriz hospedeira reduziu os valores dos parâmetros de rede e, portanto, ocorre a diminuição do volume da célula unitária, sucedendo o fenômeno de contração dessa célula unitária. Por outro lado, esse fenômeno não era esperado [20, 81, 132], uma vez que o raio iônico do dopante ($\text{Eu} = 1,066 \text{ \AA}$) é ligeiramente maior que o raio iônico do íon pertencente a rede originária, no caso o ítrio ($\text{Y} = 1,019 \text{ \AA}$) [121]. Isso pode ser ocasionado devido a um pequeno deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores. Apesar disso, há trabalhos que verificaram tal comportamento inesperado, como no trabalho de *Xiaowu et al.* [48]. Dos gráficos (b – d), os quais a concentração de Eu^{3+} não mudou, variando apenas a concentração de Tb^{3+} , podemos observar que o aumento da concentração de Tb^{3+} , que possui raio iônico maior que o ítrio ($\text{Tb} = 1,04 \text{ \AA}$) [121], ocasiona uma elevação nos parâmetros de rede, comportamento bastante observado na literatura e que está de acordo com a lei de *Vegard*⁴ para soluções sólidas [133]. Nos gráficos (e – g) ambas as proporções molares variaram e, por isso, não é possível estabelecer uma dependência dos parâmetros de rede com um dos dopantes. Apesar disso, de um modo geral, há um indicativo que aponta respeitar a lei de *Vegard*. Esses comportamentos discutidos aqui podem ser observados mais facilmente através da tabela 4.1 e da figura 4.4.

Tabela 4.1: Informações cristalográficas das amostras obtidas através do refinamento Rietveld e valores do fator de qualidade χ^2 .

Amostra	$a, b, c \text{ (\AA)}$	Volume ($\text{\AA}^3$)	Tamanho do cristalito (nm)	χ^2
ICSD: 67103	12.016	1734.92		
YAG: PURA	12.106	1774.20	32.8	1.77
YAG: 0.0%Tb, 0.3%Eu	11.997	1726.70	23.3	1.16
YAG: 0.3%Tb, 0.3%Eu	12.014	1734.06	57.7	1.16
YAG: 0.5%Tb, 0.3%Eu	12.030	1740.99	60.1	1.22
YAG: 0.3%Tb, 0.0%Eu	12.024	1738.39	40.8	1.87
YAG: 0.5%Tb, 0.5%Eu	12.036	1743.60	54.5	1.35
YAG: 1.0%Tb, 1.0%Eu	12.030	1740.99	56.9	1.10

⁴ A lei de *Vegard* estabelece uma relação linear entre os parâmetros de rede e a concentração dos elementos constituintes, levando-se em consideração, também, os tamanhos dos átomos ou íons ativos.

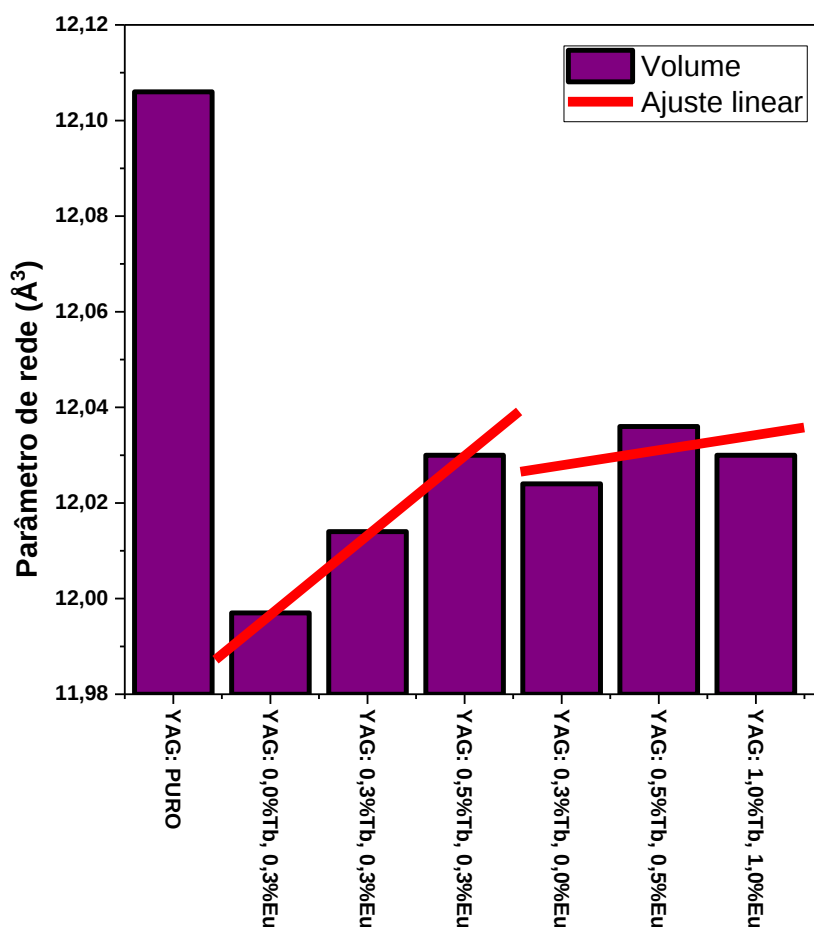


Figura 4.4: Valores dos parâmetros de rede em função das proporções molares de Tb^{3+} e Eu^{3+} , juntamente com o ajuste linear que indica um comportamento de acordo com a lei de Vegard.

Ainda na tabela 4.1 são mostradas as estimativas para o tamanho médio dos cristalitos, obtidos através da equação de Scherrer [59]. Fica claro, mediante esses dados apresentados, que há uma forte influência da concentração molar do dopante e do codopante no tamanho dos cristalitos. De modo geral, é possível notar que essas estimativas aumentaram com a adição de mais íons dopantes, um comportamento bastante conhecido na literatura e atribuído principalmente a diferença entre os raios iônicos dos elementos envolvidos. Esses dados variaram no intervalo de, aproximadamente, 23 – 60 nm, concordando com os dados de trabalhos já publicados [78, 80, 81]. Para determinadas situações, esses resultados podem indicar um aumento também no tamanho dos grãos, circunstância de grande relevância para as propriedades luminescentes dos compostos utilizados para um melhor desempenho em dispositivos de iluminação, pois partículas maiores apresentam menos processos de dispersão,

uma vez que têm menos interfaces e tendem a formar menos aglomeração, conforme observado na literatura [134].

Por fim, esses resultados do refinamento confirmaram que os materiais formados consistiam em uma estrutura cúbica, pertencentes ao grupo espacial Ia-3d, como era esperado diante da primeira análise dos padrões de DRX. Isso demonstra que o método sol-gel modificado é oportuno e eficiente para a produção desses compostos nanométricos altamente cristalinos, livres de fases indesejáveis.

4.1.3 - Medidas de PL

Após as análises da formação estrutural dos compostos produzidos, através dos padrões de DRX, foi realizado um estudo das propriedades luminescentes desses materiais. Para a isso foram obtidas, inicialmente, medidas de fotoluminescência (PL), que forneceram os espectros de excitação e emissão.

Na figura 4.5 são apresentados os espectros de excitação para as amostras YAG:Tb, Eu que foram obtidos monitorando-as em dois comprimento de onda de emissão distintos: (a) monitorando em 385 nm, referente a transição no azul $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, que é uma das mais intensas e típicas do íon de Tb^{3+} , quando este é incorporado na matriz hospedeira YAG; e (b) monitorando em 592 nm, comprimento de onda atribuído a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que também é uma das transições mais intensas e característica do íon de Eu^{3+} , quando este é introduzido na matriz hospedeira YAG. Essas escolhas estão em conformidade com dados da literatura, inclusive para diferentes materiais [135–140].

Para a análise da figura 4.5 (a) é relevante mencionar que os íons de Tb^{3+} , que exibem configuração $4f^8$, são centros de luminescência eficientes e que as suas principais bandas de excitação são atribuídas às transições de energia intraconfiguracionais $4f^8 \rightarrow 4f^8$ e interconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ [141, 142]. Isso porque, nos sistemas que contêm esses íons, é comum que apresentem ao menos esses dois tipos de transições energéticas. No caso das transições do tipo interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$, elas ainda podem ser permitidas ou proibidas por *spin*, pois o elétron quando é elevado ao nível 5d faz surgir um desdobramento, dando origem a dois estados de excitação: o estado de alto *spin*, com configuração 9D_J , e o de baixo *spin*, com configuração 7D_J ($J = 0, \dots, 5$) [143]. Assim, as transições que ocorrem entre o

estado⁵ fundamental 7F_6 e o estado excitado 7D_J são permitidas por *spin*, sendo essas caracterizadas por serem mais intensas e com baixos comprimentos de onda (energia maior), enquanto que as transições entre 7F_6 e 9D_J são proibidas por *spin*, sendo transições mais fracas e com maiores comprimentos de onda (energia menor) [144].

Dito isto, é possível notar na figura 4.5 (a) que esses espectros consistem em três bandas principais de excitação, que são bastante conhecidas para os íons de Tb^{3+} e surgem na faixa de comprimento de onda de 210 – 340 nm, concordando com outros trabalhos da literatura [143]. Na figura essa faixa foi dividida em duas regiões, uma de 210 – 290 nm, que corresponde as transições $4f \rightarrow 5d$, e outra de 290 – 340 nm, correspondente as transições $4f \rightarrow 4f$, ambas relacionadas aos íons de Tb^{3+} [145–147]. As bandas mais intensas estão localizadas em torno de 230 e 273 nm, atribuídas às transições permitidas por *spin* $^7F_6 \rightarrow ^7D_4$ e $^7F_6 \rightarrow ^7D_5$, respectivamente. Nesse trabalho não foi possível observar transições proibidas do tipo $^7F_6 \rightarrow ^9D_J$, ao contrário do relato feito por *Nyalosaso et al.* [148], que observou tais transições.

Pode-se observar também um outro sinal na faixa de 317 – 333 nm, bastante evidenciado em pós YAG:Tb, que é atribuído a uma transição intraconfiguracional do tipo $4f \rightarrow 4f$, proibida pela regra de seleção de paridade [149]. Tal manifestação pode estar associada a uma contribuição de várias transições, como $^7F_6 \rightarrow ^5H_7$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_0$ e $^7F_6 \rightarrow ^5D_1$ [150]. Essencialmente, de acordo com a regra de *Laporte*, as transições entre estados de mesma paridade são consideradas proibidas, ou seja, quando $\Delta l = 0$ [151]. Com base nesses resultados, é possível afirmar que a variação na concentração dos dopantes não influenciou nas posições das bandas excitação, mas modificou a intensidade delas. Isso pode estar relacionado com a sensibilidade do nível 5d a uma mudança no campo cristalino local, ocasionado principalmente pela variação nos parâmetros de rede da célula unitária.

⁵ Para os íons de Tb^{3+} , com configuração eletrônica $4f^8$, o estado fundamental é 7F_6 , de acordo com a notação proposta por *Russel- Saunders* [216].

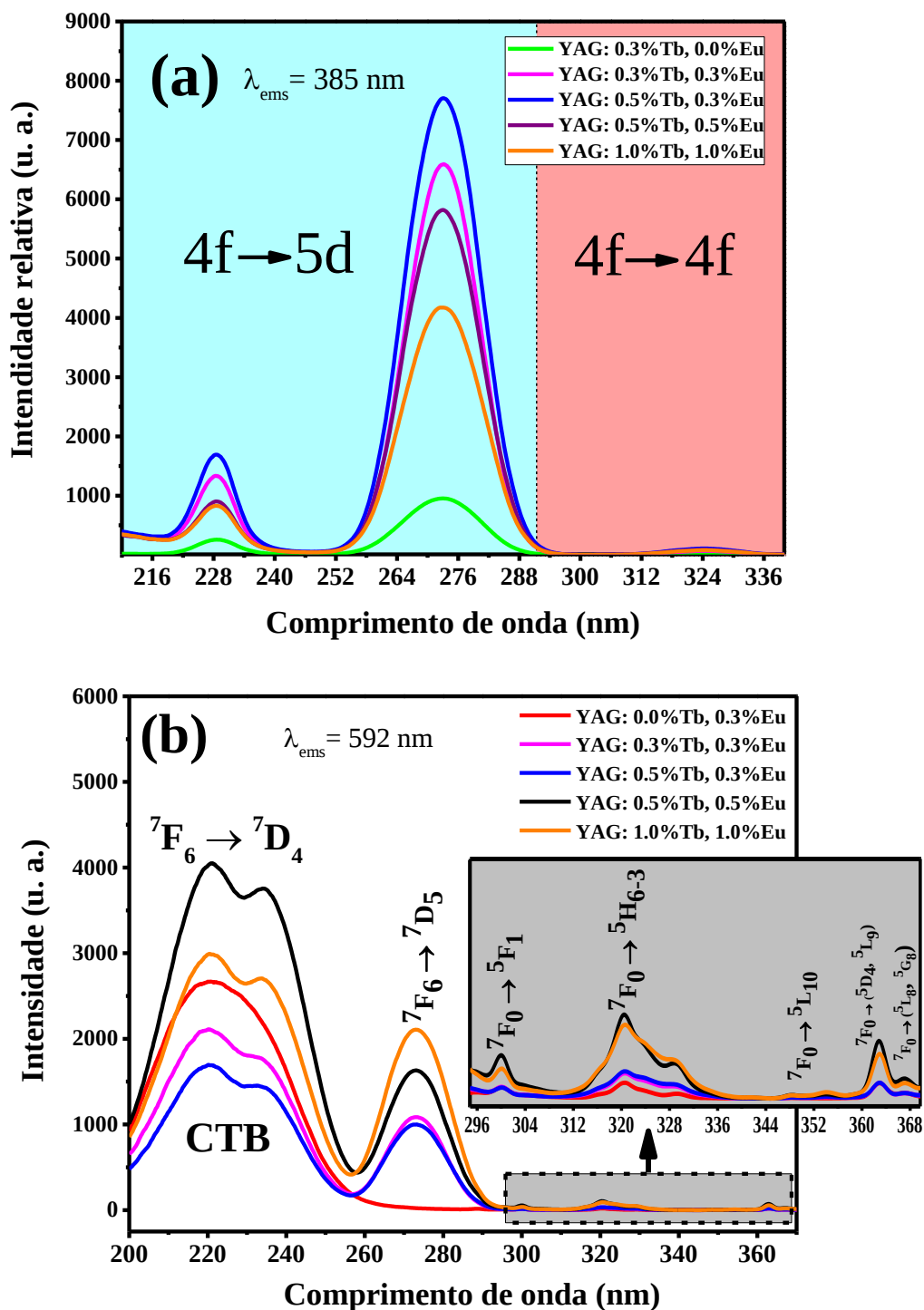


Figura 4.5: Espectros excitação PL para as amostras YAG:Tb,Eu: (a) monitoradas em 385 nm; (b) monitoradas em 592 nm.

Já na figura 4.5 (b) observa-se uma banda larga e intensa de excitação – que vai de aproximadamente 200 a 255 nm – conhecida como banda de transferência de carga (CTB - *charge transfer band*), correspondendo aos processos de interação entre os íons de európio e de

oxigênio, como o processo de transferência de elétrons do orbital 2p do oxigênio para o orbital 4f semipreenchido do Eu^{3+} . A posição do pico da CTB pode variar, pois depende fortemente da natureza dos ligantes, estando relacionada com o número de coordenação do európio e com a covalência das ligações entre o Eu^{3+} e o O^{2-} , que é fortemente influenciada pelo cátion mais próximo, de outra maneira, o Y^{3+} e o Al^{3+} [152]. No trabalho de *Su et al.* [153], os autores observaram um deslocamento na posição do máximo da CTB quando o comprimento de onda de emissão monitorado mudou. No relato feito por *Santos et al.* [154], o aumento da concentração de Eu^{3+} fez a CTB se deslocar ligeiramente para a região espectral de maiores comprimentos de onda. No nosso trabalho não foram observadas mudanças significativas na posição dessa banda, mas sua intensidade foi modificada devido a concentração dos dopantes Tb^{3+} e Eu^{3+} , fenômeno também observado por *Santos et al.* [154].

Além disso, para as amostras que contêm térbio, é possível observar na CTB o surgimento de um ombro, que se inicia em torno de 230 nm, sendo resultado de uma sobreposição de intensidades: da CTB e da transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{D}_4$. Para essas mesmas circunstâncias é constatada a aparição de um pico em torno de 273 nm, que é atribuído à transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{D}_5$. Conforme já discutido, essas transições são características do Tb^{3+} e suas intensidades foram modificadas em razão da concentração desses.

Para mais, os espectros da figura 4.5 (b) ainda são formados por outros picos estreitos e menos intensos, que surgem no intervalo espectral de, aproximadamente, 294 – 370 nm e são atribuídos à transições intraconfiguracionais do tipo f – f dentro da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} . Como já foi dito, tais transições são proibidas pela regra de *Laporte*, sendo esse o principal motivo para não se manifestarem com bastante intensidade em comparação com a CTB. Além disso, a forma desses picos depende dos comprimentos de onda de emissão monitorados [153]. Como mostrado no *inset* da figura, esses picos estão situados em torno de 300 nm, 320 nm, 348 nm, 363 nm e 367 nm, correspondendo às transições a partir do estado fundamental ${}^7\text{F}_0 \rightarrow ({}^5\text{F}_1, {}^5\text{H}_{6-3}, {}^5\text{L}_{10}, {}^5\text{D}_4 + {}^5\text{L}_9, {}^5\text{L}_8 + {}^5\text{G}_8)$, respectivamente [155, 156]. Para essas amostras, as formas desses picos de excitação são essencialmente as mesmas, exceto pela intensidade para as diferentes concentrações do ativador.

Baseado nesses resultados, das medidas de excitação, foi utilizado o comprimento de onda (λ_{exc}) de 230 nm para excitar as amostras e obter os espectros de emissão. Esse comprimento de onda corresponde, como vimos, à transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{D}_4$ e a região da CTB para os íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 são apresentados os espectros

de emissão que foram registrados para todas as amostras. Pode-se notar, na figura 4.6, que a amostra pura (curva preta) não apresentou uma atividade luminescente considerável, caracterizada pela ausência de picos bem definidos ou intensos.

Já na amostra dopada apenas com íons de Tb^{3+} (curva verde) é possível observar, como esperado, as principais transições típicas desses íons, que surgem no espectro maiormente em duas faixas espectrais: uma abaixo de 480 nm, correspondendo principalmente a região do azul/violeta próximo, e outra acima de 480 nm, atribuída a região do verde/ciano [157, 158]. Essas transições que foram observadas em cada região ocorrem a partir dos níveis de energia 5D_3 e 5D_4 . Isso acontece porque os elétrons que são promovidos para os estados excitados de mais alta energia (já discutidos anteriormente) decaem para esses níveis mais baixos por meio de processos de relaxação não radiativas [159, 160]. A partir desses níveis, a maioria das transições são radiativas⁶, como é o caso do grupo de picos de emissão localizados em 385 nm, 418 nm, 438 nm, 462 nm e 472 nm, referentes às transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3, ^7F_2$ respectivamente, que são responsáveis principalmente pela emissão azul do material. Essas transições do tipo $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ somente são observadas quando são utilizadas baixas concentrações de Tb^{3+} [161]. Já os picos que compõem um outro grupo e ocasionam a emissão verde no material estão localizados em 488 nm, 544 nm, 584 nm e 622 nm, atribuídos às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3$, respectivamente [159, 162]. O pico identificado com intensidade dominante está localizado em torno 385 nm, resultado que encontra-se em bastante acordo com alguns relatos na literatura [136, 159, 162, 163].

Para a amostra dopada apenas com Eu^{3+} (curva vermelha), a região espectral de 575 – 730 nm foi dominada pelos picos de emissão característicos desses íons, que correspondem às transições do estado excitado 5D_0 para os estados mais fundamentais 7F_J (estados de menor energia). As principais transições observadas foram: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1, ^7F_2, ^7F_3$ e 7F_4 , que estão localizadas nas faixas de (585 – 604 nm), (605 – 643 nm), (645 – 660 nm) e (694 – 722 nm), respectivamente [164]. Essas respostas luminescentes do material também foram observadas em outros trabalhos [78, 80, 165]. Com exceção da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, todas as demais são proibidas e ocorrem com alta intensidade apenas em situações de sítios com baixa simetria, via dipolo elétrico induzido [166].

⁶ Apesar disso, muitas transições não-radiativas acontecem entre os níveis 5D_3 e 5D_4 , principalmente quando a concentração de Tb^{3+} aumenta. Verificaremos mais adiante (pág. 54).

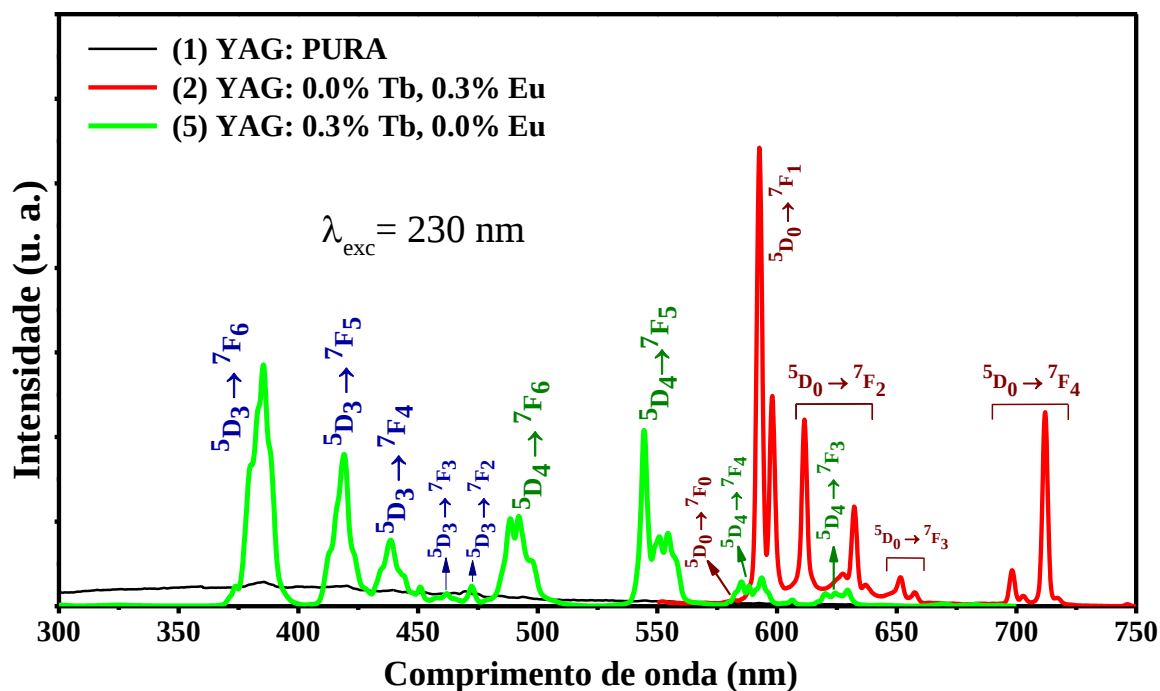


Figura 4.6: Espectros de emissão PL das amostras YAG:Pura, YAG:Tb³⁺ e YAG:Eu³⁺, excitadas em 230 nm.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, que se manifestou no espectro de forma bem discreta, dificilmente é observada em materiais nanométricos de YAG altamente cristalinos, porém ela é observada em materiais na forma *bulk* [152]. Essa transição é frequentemente utilizada para identificar diferentes espécies de Eu³⁺ e indicar a existência de mais de um sítio de ocupação não-equivalente para esses íons, apontando o número de diferentes centros luminescentes através do número de linhas [167, 168]. Isso porque essa é uma transição não-degenerada, sendo admitido apenas um único pico na região de emissão esperada para ela [165]. A ocorrência de mais de um pico indica que mais de uma espécie ou sítio não-equivalente está presente no material, circunstância não observada no presente trabalho.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida, sendo ocasionada por dipolo magnético [169]. Seu estado mais fundamental é degenerado, isto significa que para esta transição são esperados três picos de emissão na faixa de 585 – 604 nm [168]. Porém, foi constatado na figura 4.6 apenas dois picos de emissão bem definidos para essa transição. A presença de mais de três picos para essa transição indicaria a ocupação de mais de um sítio não-equivalentes. Em geral, a intensidade integral dela é independente do ambiente em que se encontra o íon de Eu³⁺, permanecendo na maioria das vezes, constante [165]. Esse fato é de grande importância, pois

podemos utilizar a intensidade ou área integrada dessa transição para calibrar o espectro e, juntamente com outra transição sensível a uma mudança na simetria, analisar o ambiente em torno do íon Eu^{3+} , através do chamado fator de assimetria (F_{Ass}) [170–172]. Nos compostos que possuem centro de inversão, como o YAG, essa transição costuma dominar o espectro de emissão, como já foi observado em trabalhos anteriores [78, 80, 170, 173].

Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ possui uma degenerescência que pode resultar em cinco picos de emissão na região de 605 – 643 nm, mas apenas quatro deles foram observados claramente na figura 4.6. Essa transição é considerada hipersensível, pois a sua intensidade, além de depender da natureza dos ligantes, é fortemente influenciada por uma mudança na simetria aos arredores do íon de Eu^{3+} , sendo dependente de um centro de inversão [165, 174]. Portanto, é comum aplicar a expressão abaixo (I) para determinar o fator de assimetria e realizar uma análise⁷ do ambiente em torno dos íons de Eu^{3+} . Os termos $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ e $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$, nessa expressão, representam as intensidades das transições mencionadas [156, 166, 175].

$$F_{Ass} = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)} \quad (Eq.: XV)$$

Outra transição observada foi a $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, que dificilmente é intensa. Isso se justifica porque, além de levar em consideração o fato dela ser proibida, a sua probabilidade de emissão depende de uma mistura de J do campo cristalino⁸, como as misturas dos níveis 7F_3 com 7F_2 e 7F_3 com 7F_4 , além da soma dos estados intermediários [176]. Apesar disso, ela é observada nos nossos resultados, mas sua baixa intensidade indica uma fraca mistura de J ou/e uma fraca perturbação do campo cristalino [165]. Por fim, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ também foi observada na figura 4.6. Apesar de sua intensidade ser modificada em razão de uma alteração na simetria em torno do íon de Eu^{3+} , ela não pode ser considerada hipersensível [165]. Além disso, a ocorrência dessa transição depende também da composição química da rede hospedeira e sua intensidade é modificada pela eletronegatividade dos cátions trivalentes, como foi observado por *Skudzius et al.* [177]. Dificilmente essa transição domina o espectro de emissão do YAG dopado com Eu^{3+} , mas alguns autores já observaram esse evento, como *Kolesnikov et al.* [131] e *Mączka et al.* [178].

⁷ Essa investigação do ambiente em torno dos íons de Eu^{3+} e os resultados para o fator de assimetria serão discutidos mais adiante (págs.: 62 e 77).

⁸ Esse fenômeno é conhecido comumente como efeito *J-mixing* [217].

Na figura 4.7 são mostrados os espectros de emissão que já foram apresentados na figura 4.6, mas com uma outra interpretação: estão indicadas as cores que são emitidas devido a cada transição característica dos íons envolvidos, quando incorporados na matriz YAG. Essa figura foi gerada com os dados fornecidos por McLaren [179]. É relevante mencionar que existem várias estratégias para se obter a emissão de luz branca por um material. Dentre as estratégias utilizadas, o sistema RGB é o mais conhecido e tem sido relatado em diversos trabalhos [180–182]. Através da figura 4.7 é possível observar que podemos utilizar a técnica de dopagem e codopagem, com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , para obter um sistema RGB e alcançar, deste modo, o objetivo de uma emissão de luz branca pelo material. Isso só é plausível porque, com a ativação luminescente de cada íon, utilizando a excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$, dispomos de emissões nas três regiões espectrais (vermelha, verde/amarelo e azul), sendo as transições do Eu^{3+} as principais responsáveis em fornecer a maior contribuição para luminescência vermelha do material. Essa conclusão já é bem conhecida na literatura e demonstrada neste trabalho. Porém, para alcançar o principal objetivo, é necessária a determinação de uma proporção molar adequada de $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, com a finalidade de obter a otimização emissões de cores intensas e equilibradas nas regiões supracitadas, tarefa não trivial, como aponta Ali *et al.* [181]. Esses espectros de emissão serão apresentados na figura 4.8.

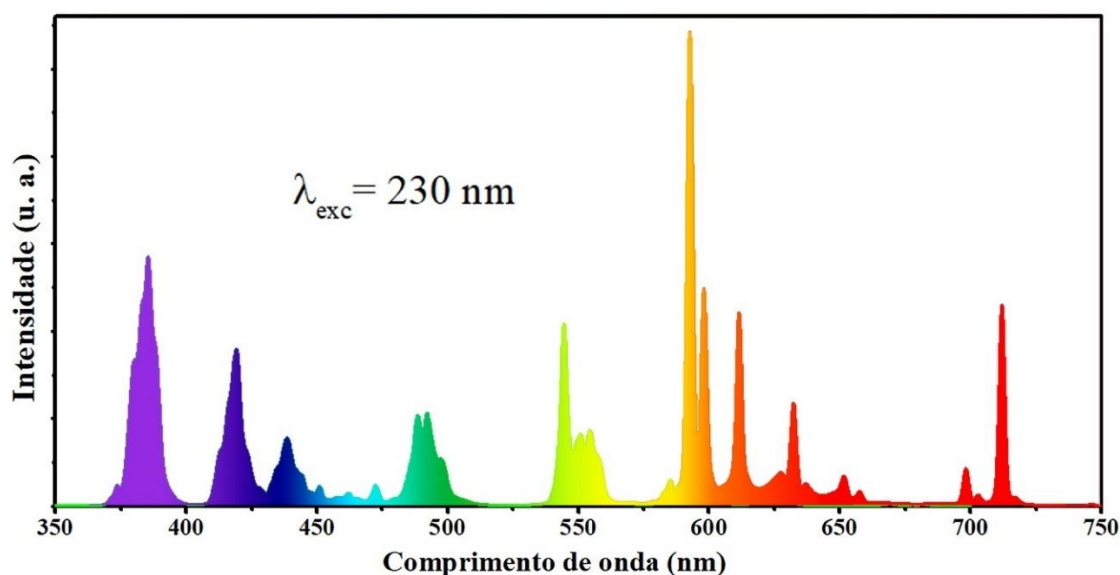


Figura 4.7: Espectros de emissão PL das amostras YAG:Tb^{3+} e YAG:Eu^{3+} , excitadas em 230 nm, com a indicação das cores que cada transição contribui na emissão.

Os espectros de emissão para as amostras dopadas e codopadas, variando as concentrações molares de Tb^{3+} e Eu^{3+} na mesma proporção, de forma que a razão molar seja a mesma, estão apresentados na figura 4.8 (a). Tais espectros foram obtidos excitando as amostras com o mesmo comprimento de onda ($\lambda_{exc} = 230$ nm). Em vista disso, a partir dessa figura é possível observar um comportamento já relatado e conhecido na literatura, apresentado por diferentes trabalhos, que é a mudança da intensidade de emissão relativa dos grupos de picos originados dos níveis 5D_3 e 5D_4 , quando a concentração de Tb^{3+} aumenta [96, 183, 184].

Nesse comportamento é verificado que para baixas concentrações de Tb^{3+} , as transições radiativas (tanto a partir do nível 5D_3 quanto do nível 5D_4) são detectáveis. Porém, na medida em que a concentração de Tb^{3+} aumenta, as transições do tipo $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ se tornam muito fracas e imperceptíveis, enquanto que as transições do tipo $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ se tornam mais intensas. Esse fenômeno pode ser explicado através do relaxamento cruzado do nível 5D_3 para o 5D_4 , ocorrendo, como consequência, a redução da emissão azul e o aumento da emissão verde/amarelo [185]. Esse comportamento é facilmente notado nos resultados da figura 4.8 (a), para a região do Tb^{3+} , com o aumento na concentração desses íons⁹. Já para a região do Eu^{3+} , com o aumento da concentração desses íons, é observado um outro fenômeno: o *quenching* luminescente. Esse efeito também já foi verificado por alguns autores, quando investigaram a intensidade de emissão em função da quantidade de Eu^{3+} [186–188]. Isso pode ser explicado e atribuído a uma ou mais razões, como a formação de armadilhas rasas na banda proibida, a forte recombinação não-radiativa dos pares elétron-buraco e a transferência de energia – também não-radiativa – de um ativador para outro. Deste modo, os resultados apontam um efeito de saturação luminescente para uma determinada concentração de dopante, a qual, para valores acima dessa, ocorre um processo de atenuação, como relatado *Han et al.* [187] e *Li et al.* [188].

Esses resultados observados neste trabalho indicam que a intensidade de fotoluminescência nessas regiões (azul/verde) pode ser ajustada usando diferentes concentrações de Tb^{3+} , como apontado por *Guo et al.* [161]. Esse controle é de suma importância, pois, através dessa variação da concentração dos íons, é possível obter emissões intensas e equilibradas para as três regiões de interesse (incluída a região de emissão vermelha do Eu^{3+}), como se pode notar no espectro da figura 4.8 (b). Esse é o espectro de

⁹ Apesar dessa concentração ter sido aumentada no presente trabalho, ainda assim, não é considerada uma quantidade de dopante alta, de modo que as transições do nível 5D_3 mantêm-se detectáveis.

fotoluminescência para a amostra que emitiu luz branca, quando excitada com $\lambda_{\text{exc}} = 230$ nm, como poderemos verificar através do diagrama de cromaticidade.

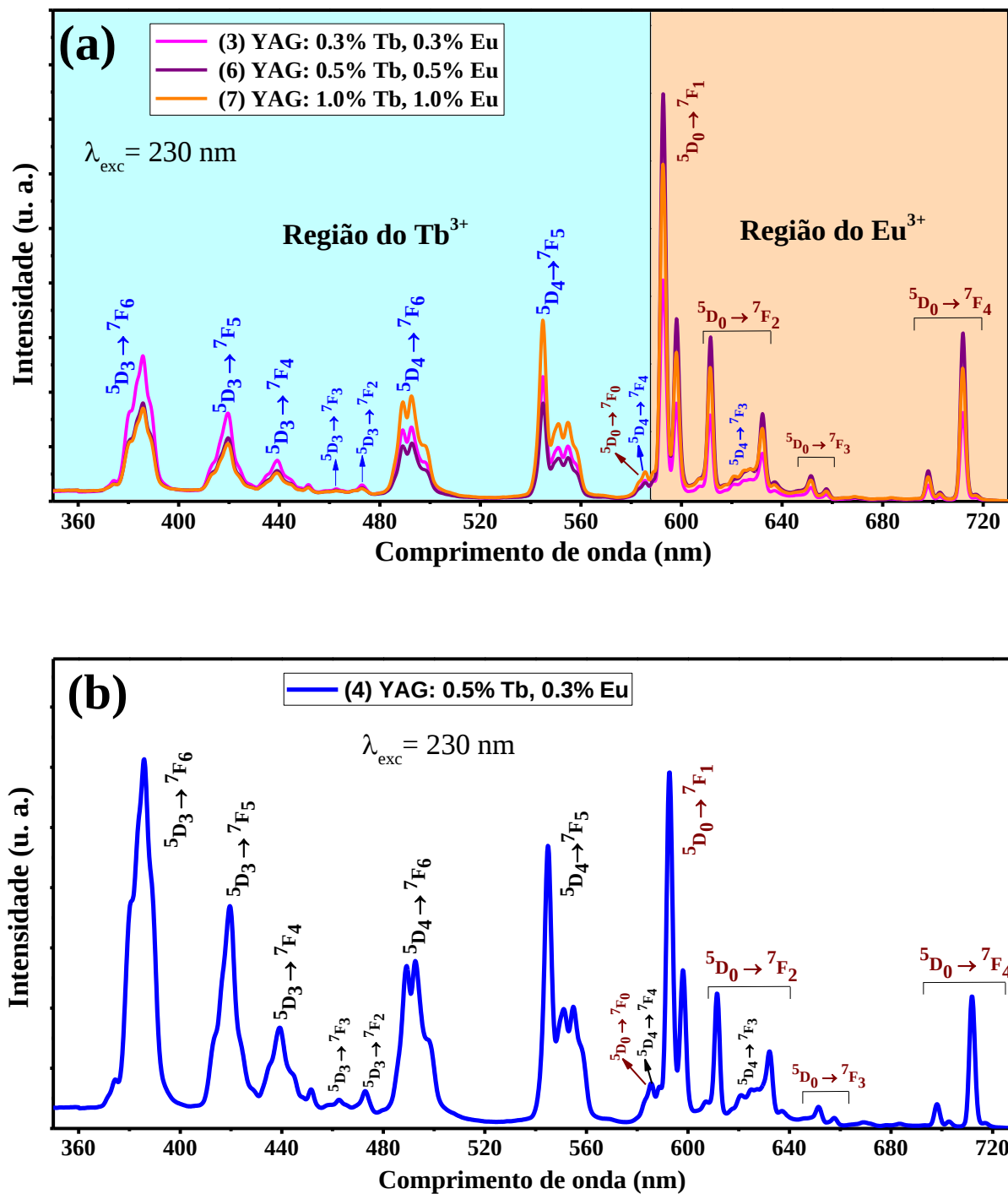


Figura 4.8: Espectros de emissão PL das amostras dopadas e codopadas YAG:Tb³⁺/Eu³⁺, excitadas com $\lambda_{\text{exc}} = 230$ nm. **(a)** variando as concentrações dos íons na mesma proporção molar; **(b)** com a concentração molar dos íons ideal para obtenção da emissão de luz branca.

A cor de emissão integral para cada amostra foi investigada através do digrama de cromaticidade, que está mostrado na figura 4.9. Essas coordenadas foram obtidas utilizando os espectros de emissão de fotoluminescência, que já foram apresentados e discutidos. Frequentemente é mostrado que essas coordenadas de cor podem ser facilmente manipuladas, através de diversos recursos, como a utilização de variados comprimentos de onda de excitação [181], diferentes temperaturas ambiente e de síntese [189, 190], mudando a concentração de íons dopantes e entre outras formas. Ou seja, esses recursos permitem ajustar a cor de emissão total que o material irá emitir.

Neste trabalho foi mais relevante utilizar a estratégia de modificar a quantidade de dopantes e codopantes para se chegar às coordenadas atribuídas a emissão de luz branca (X=0.3078 e Y=0.3031), de acordo com a CIE (Comissão Internacional de Iluminação). Estes valores, que estão muito próximos ao ideal teórico (X=0.3300 e Y=0.3300) [181], foram alcançados apenas para a amostra (4), a qual possui as seguintes concentrações: YAG:0.5Tb³⁺,0.3Eu³⁺, como pode ser observado facilmente na figura 4.9. Os valores das coordenadas de cor, de todas essas amostras, estão mostrados na tabela 4.2. As mudanças nessas coordenadas podem estar associadas a diferentes mecanismos, como provavelmente ao processo de transferência de energia entre os íons com a quantidade de dopante/codopante.

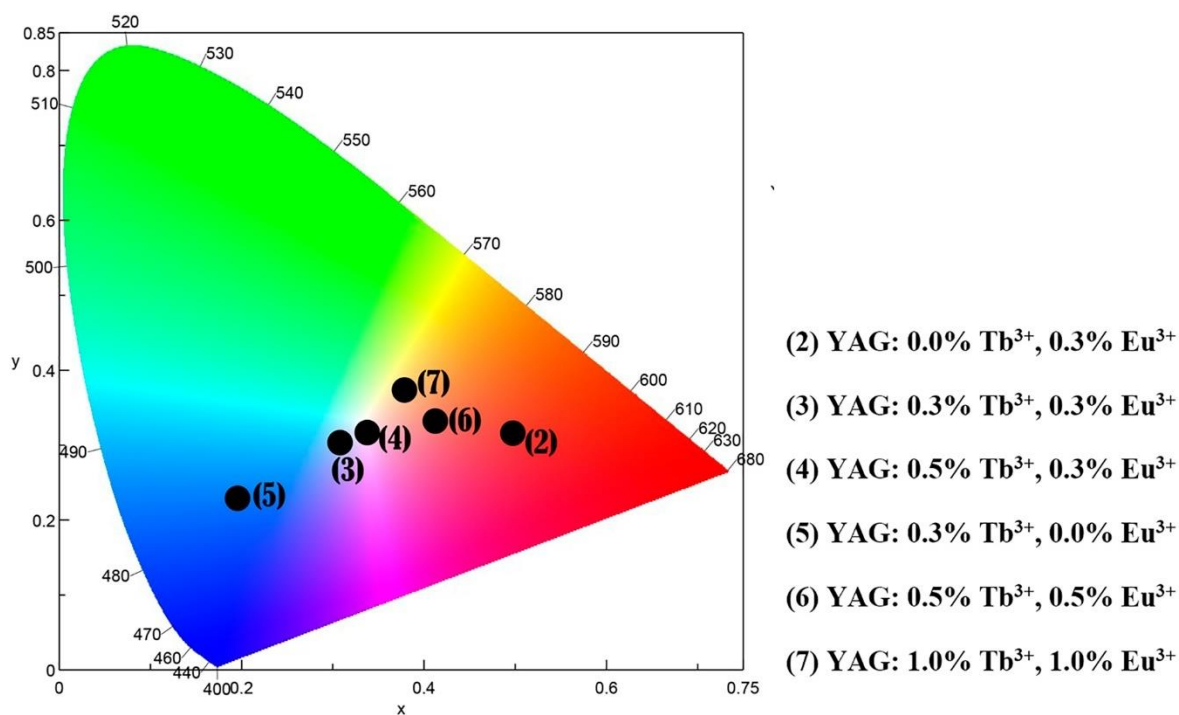


Figura 4.9: Diagrama de cromaticidade para todas as amostras dopadas e codopadas YAG:Tb³⁺/Eu³⁺, excitadas com $\lambda_{exc} = 230$ nm.

Tabela 4.2: Coordenadas de cores extraídas para todas as amostras YAG:Tb,Eu.

Amostra	X	Y
(2) YAG: 0.0%Tb, 0.3%Eu	0.4974	0.3158
(3) YAG: 0.3%Tb, 0.3%Eu	0.2811	0.2931
(4) YAG: 0.5%Tb, 0.3%Eu	0.3078	0.3031
(5) YAG: 0.3%Tb, 0.0%Eu	0.1955	0.2290
(6) YAG: 0.5%Tb, 0.5%Eu	0.4124	0.3320
(7) YAG: 1.0%Tb, 1.0%Eu	0.3784	0.3734

Por meio do diagrama de cromaticidade, é fácil notar e comprovar o que já foi discutido: a maior contribuição com a cor azul resulta dos íons de Tb^{3+} , enquanto que a maior colaboração com a cor vermelha provém dos íons Eu^{3+} . Apesar da obtenção de uma emissão de luz branca, alcançando assim um dos objetivos deste trabalho, a capacidade de revelar fielmente as cores de objetos, em uma futura aplicação como fonte de iluminação, é questionável. Obviamente, essa circunstância dá-se ao compararmos com uma fonte de luz ideal ou natural. Tal questionamento advém do fato de que, todos os espectros de emissão fotoluminescentes revelaram uma baixa emissão na região espectral do vermelho aguçado, presente no intervalo de 630 – 700 nm [191], o que faz o material gerar uma luz branca fria [192]. Porém, medidas específicas seriam necessárias para corroborar essa hipótese. No entanto, esforços foram feitos para aumentar a intensidade de emissão nessa região e tentar aprimorar a eficiência vermelha do YAG:Eu³⁺. Os resultados e a estratégia utilizada serão apresentados na seção 4.2.

4.1.4 - Medidas de XAS e XEOL

Após as análises dos padrões de DRX e dos espectros de PL, para investigar as propriedades estruturais e luminescentes dos compostos formados, respectivamente, foram utilizados raios X para complementar o estudo dessas propriedades no material. O principal propósito é avaliar como esse material se comporta quando é submetido a radiações ionizantes (de alta energia). Para isso, foram realizadas as medidas de XAS e XEOL para todas as amostras

YAG:Tb/Eu. Tais medidas são capazes de fornecer informações referentes à valência dos íons (estado de oxidação) e ao perfil de emissão luminescentes dos centros opticamente ativos.

Na figura 4.10 são apresentados os resultados de absorção de raios X (XAS) e também a área total abaixo das curvas de luminescência óptica excitada por raios X (XEOL), que foram registradas de forma simultânea com as medidas XAS. Essas medidas foram realizadas para as amostras contendo európio, através da excitação com energia em torno da borda $L_{III} - Eu$ (energia equivalente a 6980 eV) [173, 193]. Assim, o intervalo utilizado para registro dessas medidas foi de 6950 – 7100 eV, como mostra a figura 4.10.

Para analisar o estado de oxidação desses materiais, apenas a região de XANES foi considerada dessas curvas de XAS, sendo elas comparadas com uma medida padrão referente ao composto Eu_2O_3 , o qual contém európio apenas na forma trivalente (Eu^{3+}). Através dessa comparação, foi possível afirmar que todos os materiais sintetizados (YAG:Eu,Tb) apresentaram uma resposta de absorção semelhante, que corresponde à predominância de íons de Eu^{3+} na forma estável, sem indícios de európio divalente (Eu^{2+}). Essa afirmação fica evidenciada mediante observação da posição do pico de absorção máxima de cada amostra, intenso e bem definido, que foi em 6982 eV, devido a presença de Eu^{3+} e atribuído à transição eletrônica $2p^{3/2} \rightarrow 5d$ desse íon [194]. Esse valor energético aponta que o európio conserva seu estado de oxidação, um resultado esperado, estando de acordo com trabalhos frequentemente relatados na literatura [100, 193]. Deste modo, estes resultados corroboram a afirmação da alta estabilidade do YAG quando submetido a radiações de alta energia, diferentemente dos relatos feitos por Rezende *et al.* [195] e Nascimento *et al.* [196], que observaram uma redução na valência ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$), induzida quando as respectivas amostras de $BaAl_2O_4:Eu$ e $LiSrPO_4:Eu$ foram excitadas com radiação ionizante.

A área integral abaixo da curva de XEOL tem um comportamento bastante similar às curvas de XAS à medida que a energia do fóton incidente aumenta, como pode ser notado facilmente na figura 4.10. Esse resultado indica que a intensidade de emissão XEOL não aumenta, proporcionalmente, com o aumento da energia do fóton incidente avaliada para essa faixa de energia considerada. Assim, a energia dos fótons proveniente do processo de recombinação do par elétron-buraco, que é transferida com eficiência para as vias ópticas do material através dos íons Eu^{3+} , depende da absorção preferencial do material, como mostrada nas curvas de XAS.

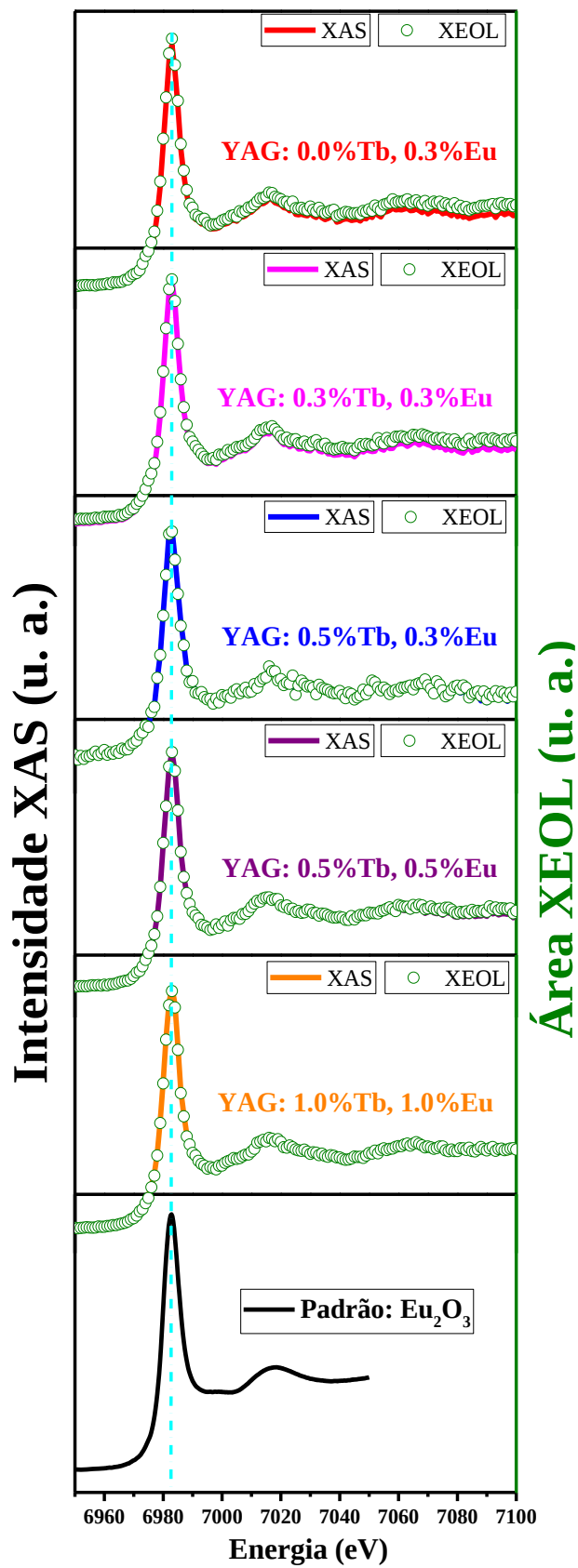


Figura 4.10: Curvas de XAS e área abaixo das curvas XEOL das amostras de YAG:Tb,Eu excitadas na borda L_{III} do Eu.

Na figura 4.11 estão mostrados os espectros de XEOL para todas as amostras contendo Eu^{3+} , que foram obtidos excitando os compostos na faixa de energia em torno da borda $\text{L}_{\text{III}}\text{-Eu}$. É possível observar as principais transições dos íons dopantes envolvidos: as do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1-4$), que são atribuídas aos íons de Eu^{3+} , e as do tipo $^5\text{D}_3, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=4-6$), referentes aos íons de Tb^{3+} . Essas transições já foram identificadas anteriormente, quando os espectros de PL foram analisados, e as discussões já realizadas são igualmente válidas para esse novo contexto. Deste modo, é importante notar que mesmo utilizando uma energia de excitação na borda $\text{L}_{\text{III}} - \text{Eu}$, surgem algumas transições referentes aos íons de Tb^{3+} . Isso é totalmente plausível, indicando que pode ocorrer transferências de energia advinda dos processos de recombinação do par elétron-buraco, eficiente para excitar tais elementos.

A amostra que gerou a curva de emissão mais intensa foi a que tinha maior concentração de dopantes e codopantes. Isso aponta que, para excitações de alta energia, uma maior concentração de íons dopantes é favorável para intensidade luminescente, pois possibilita que um maior número de elementos, distribuídos pela rede, sejam opticamente ativados. De um modo geral, os espectros que estão apresentados na figura 4.11 foram dominados pela transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, confirmando, mais uma vez, que os íons de Eu^{3+} ocupam sítios na rede com centro de inversão bem definido, como veremos na figura 4.13. Essa confirmação pode ser fornecida quando se compara as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

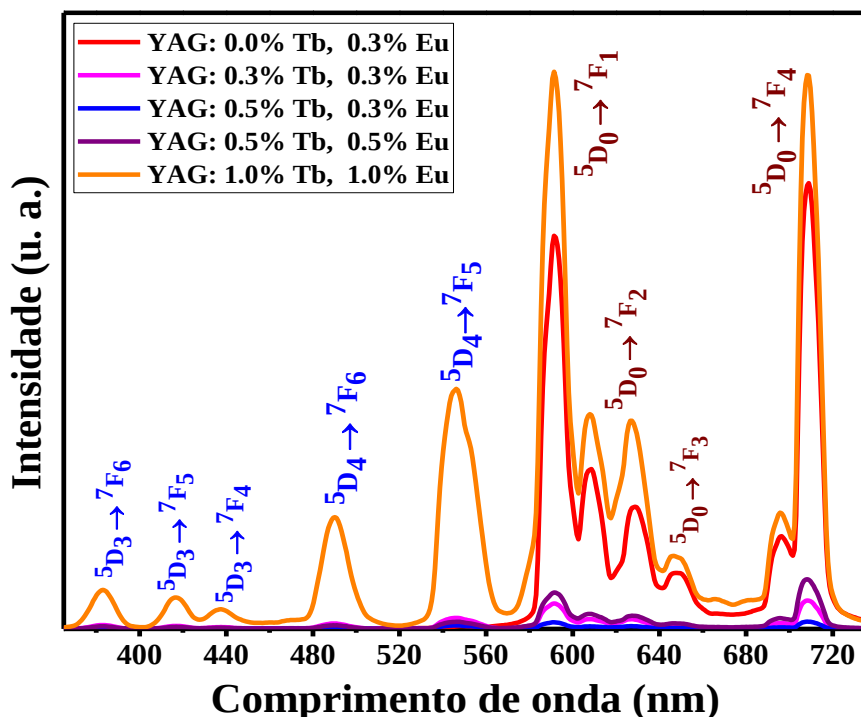


Figura 4.11: Espectros de XEOL para as amostras contendo Eu^{3+} , com excitação em torno de 6980 eV.

Uma investigação do comportamento da intensidade máxima da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, em função das concentrações dos dopantes e codopantes, foi feita para as medidas de XEOL. Esses valores estão apresentados na figura 4.12.

Analisando a primeira situação (curva verde), constata-se que o aumento da concentração de Tb^{3+} faz com que a intensidade dessa transição diminua. Isso pode indicar a ocorrência de alguns eventos: I) o aumento da probabilidade de relaxamentos cruzados entre os níveis energéticos dos íons, pois esses processos se intensificam com a redução da distância íon-íon, que é uma consequência do aumento da concentração, sendo considerados como o principal mecanismo de extinção luminescente [197]; II) a transferência de parte dessa energia para os íons de Tb^{3+} ; III) uma mudança na organização da rede, aumentando a simetria local em torno do íon de Eu^{3+} . Este último evento é o menos provável, pois foi constatado – através dos resultados do fator de assimetria mostrado na figura 4.13 – que o aumento da concentração de Tb^{3+} ocasiona uma distorção na rede, deformando o centro de inversão e promovendo uma maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Já para a segunda situação (curva vermelha), de um modo geral, o acréscimo de mais Eu^{3+} proporcionou uma maior intensidade de emissão daquela transição pelo material. Esse é um resultado esperado, pois, como já foi discutido, tal transição é característica dos íons de Eu^{3+} e, uma maior quantidade desses, possibilita dispor de um número maior de ativadores pela rede, que podem ser excitados com essa energia ionizante, promovendo uma maior contribuição com a intensidade dessa transição.

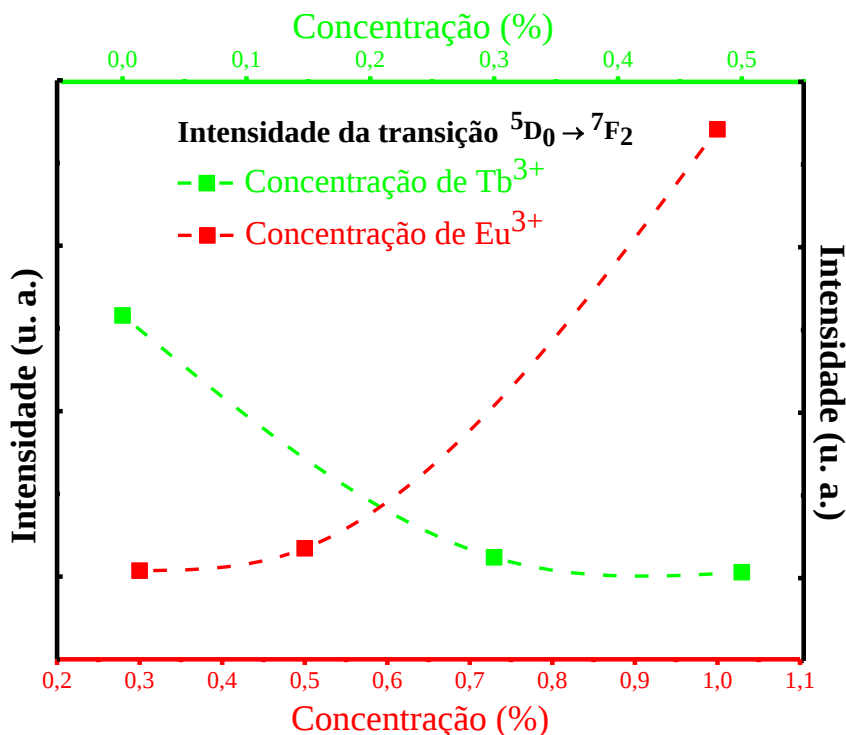


Figura 4.12: Intensidade máxima da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ nas medidas de XEOL, em função de cada concentração, de Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Valendo-se da hipersensibilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, à mudança na simetria em torno do íon de Eu^{3+} , foi utilizada sua intensidade juntamente com a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para determinar os valores do fator de assimetria, através da relação já apresentada (Eq. 1). O comportamento desses valores em função da concentração total dos dopantes e codopantes está apresentado na figura que 4.13.

Esses valores foram obtidos através dos espectros de XEOL e podem indicar especificidades do local do ativador, que é essencial e reflete no comportamento da luminescência. Nota-se que o aumento da concentração dos íons de Tb^{3+} contribui para uma distorção na da rede, ou seja, diminui a simetria local. Esse fato é constatado pela diminuição desses valores para as três primeiras amostras. Por outro lado, o aumento da concentração dos íons de Eu^{3+} possibilita a ocupação de outros sítios equivalentes por esses íons, o que pode fazer esses valores aumentarem novamente devido a presença de um centro de inversão presente nos sítios do Y^{3+} .

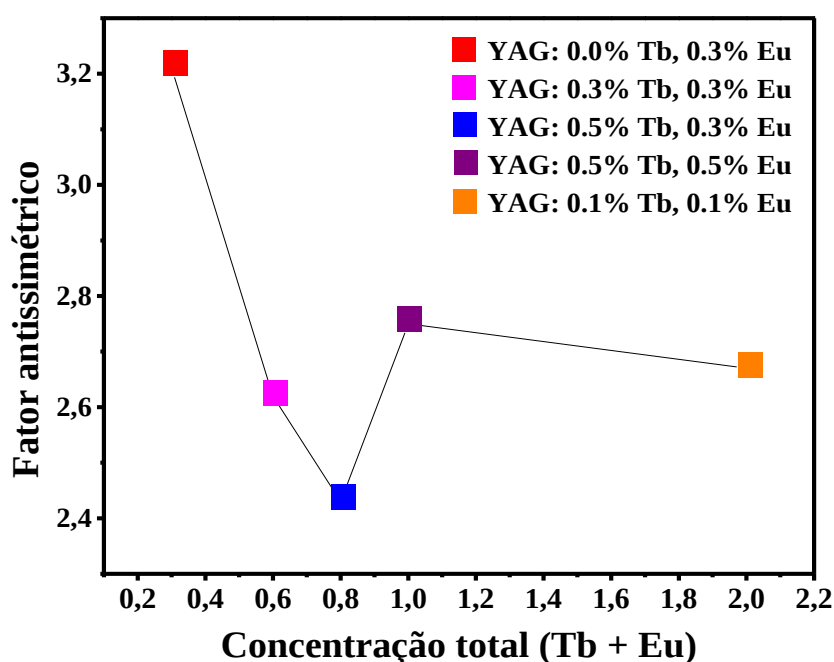


Figura 4.13: Valores do fator de assimetria para todas as amostras contendo Eu^{3+} , obtidos através das medidas de XEOL.

4.1.5 - Medidas de tempo de decaimento de luminescência

Uma importante característica dos materiais luminescentes, principalmente para as aplicações ópticas, é o tempo de decaimento luminescente (τ). Este, como já foi explanado na seção 2.2, é o tempo que um material excitado (estado energético instável) continua emitindo luz, mesmo depois de cessada a fonte de excitação. Essa propriedade foi investigada para todas as amostras neste trabalho e essas curvas, de decaimento obtidas, estão mostradas na figura 4.14.

Para essa investigação, todas as amostras foram submetidas as mesmas situações: excitadas em 230 nm, por um intervalo de tempo de 5 segundos. Porém, o comprimento de onda de emissão que foi monitorado sofreu uma mudança, sendo em 380 nm para as amostras contendo Tb^{3+} e 592 nm para a amostra contendo apenas Eu^{3+} . As curvas obtidas foram melhor ajustadas com uma função bi-exponencial, a qual contém dois termos de tempo referentes aos processos de decaimento: o termo rápido τ_1 , associado a centros mais rasos de aprisionamento de elétrons ou recombinações elétron/buraco, e termo mais lento τ_2 , relacionado a esses centros mais profundos. Todos os ajustes dessas curvas mostraram-se bastante satisfatórios, confirmado pelo fator de qualidade do ajuste, mostrado na tabela 4.3. Nesta tabela também se encontram os valores extraídos dessas curvas.

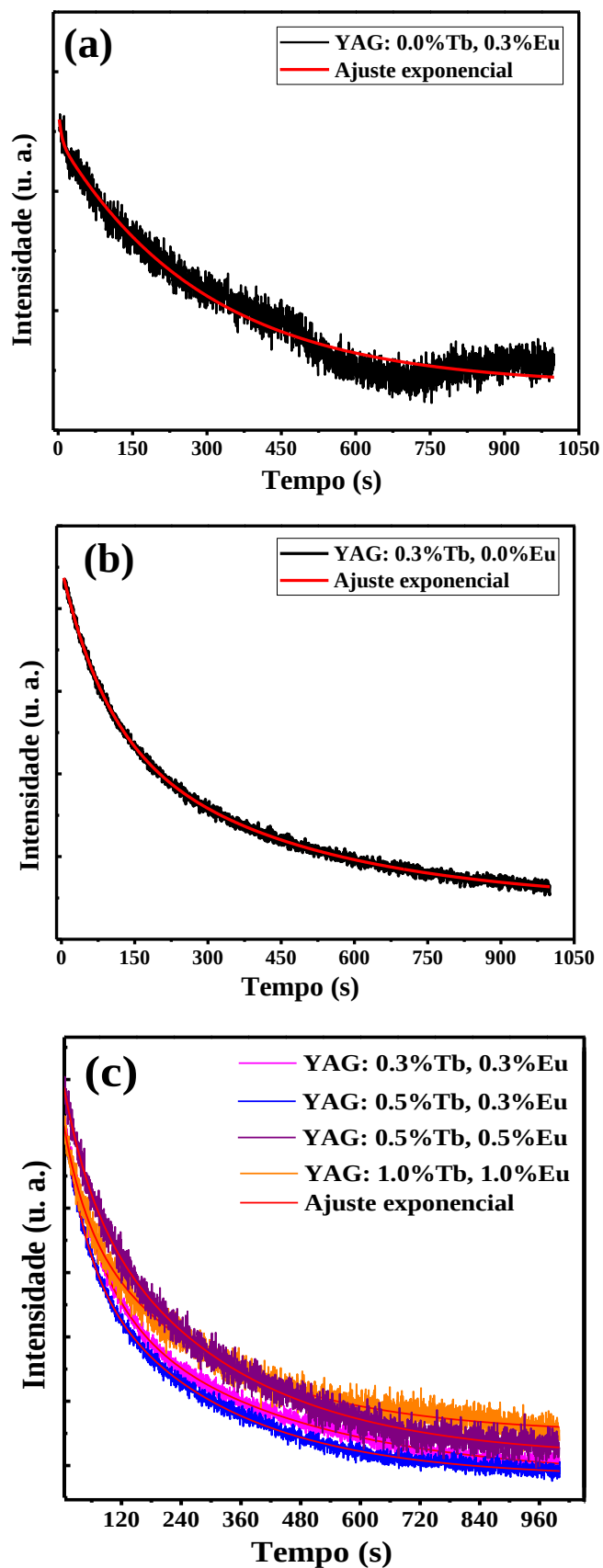


Figura 4.14: curvas de decaimento de luminescência, excitando em 230 nm, das amostras: **(a)** YAG:Eu, monitorada em 592 nm; **(b)** YAG:Tb, monitorada em 385 nm; **(c)** YAG:Tb,Eu monitoradas em 385 nm.

A partir dos dados extraídos das figuras 4.14 (a) e (b), que estão apresentados na tabela 4.3, é possível notar que os valores dos dois termos para a amostra dopada com apenas Eu^{3+} foram menores, quando comparados com os dados da amostra dopada somente com Tb^{3+} . Isso pode indicar uma menor formação de defeitos na estrutura (e de armadilhas quânticas) para essa amostra com Eu^{3+} , em comparação com a amostra com apenas Tb^{3+} , tendo, como consequência, recombinações elétron-buraco mais eficientes, circunstância que torna o tempo de decaimento menor. Outra interpretação que pode ser igualmente válida é pensar na formação de armadilhas quânticas mais profundas pela amostra contendo Eu^{3+} , que faz esse tempo de decaimento diminuir, como propõe o trabalho de *Pakari et al.* [198]. Já para a amostra contendo apenas o Tb^{3+} , esse tempo foi maior, o que sugere a formação de armadilhas mais rasas.

Já para as demais amostras, de um modo geral, o aumento da concentração dos íons dopantes e codopantes levou a uma redução do tempo de decaimento. Isso ocorre por efeitos de *quenching*, como sugerido por *Ju et al.* [199], pois o número de transições não-radiativas (fônons) entre os níveis energéticos pode aumentar, devido a transferência de energia íon-íon entre os ativadores, o que faz a intensidade de emissão reduzir rapidamente com o passar tempo [12]. Esse fenômeno efetivamente só ocorrerá com o aumento da concentração dos íons, pois, para baixas concentrações a distância média entre os ativadores é grande e a probabilidade de transferência de energia por esse mecanismo é baixa, de acordo com os autores de *Ju et al.* [199] e *Blasse and Grabmaier* [12]. Isso já foi observado e discutido anteriormente no presente trabalho, nos espectros de emissão. Por outro lado, pode estar ocorrendo também o aumento da formação de armadilhas profundas com o aumento da concentração dos íons, o que torna o tempo maior, como já foi discutido.

Tabela 4.3: Tempo de decaimento luminescente e fator de qualidade dos ajustes exponenciais para todas as amostras YAG:Tb,Eu, excitadas em 230 nm.

Amostra	τ_1 (s)	τ_2 (s)	R²
YAG: 0.0%Tb, 0.3%Eu	5.53	296.32	0.962
YAG: 0.3%Tb, 0.0%Eu	88.23	411.04	0.998
YAG: 0.3%Tb, 0.3%Eu	72.27	383.85	0.996
YAG: 0.5%Tb, 0.3%Eu	46.55	278.80	0.997
YAG: 0.5%Tb, 0.5%Eu	56.28	304.05	0.991
YAG: 1.0%Tb, 1.0%Eu	46.39	292.38	0.987

4.2 - YAG DOPADO COM EURÓPIO E CÁLCIO

Na seção anterior (4.1) foi observado que, apesar da obtenção da emissão de luz branca pelo material, alcançando um dos objetivos do trabalho, foi levantado um questionamento sobre a capacidade de reproduzir com precisão as cores dos objetos em uma futura aplicação do material como fonte de iluminação. Isso porque, como vimos nos espectros de emissão, no material tem-se uma baixa contribuição de emissão na região do vermelho mais intenso, o que pode refletir diretamente no índice de renderização de cor. Desta forma, nesta segunda parte do trabalho, temos como objetivo aumentar a intensidade de emissão na região vermelha do composto, no intervalo de 630 – 700 nm, e investigar os efeitos ocasionados pelo procedimento utilizado. Para isso, aplicamos a estratégia da utilização de um codopante alcalino terroso, que é divalente, isto é, possui estado de oxidação 2+. Dentre eles, o Cálcio foi o escolhido.

O principal motivo de utilizar essa estratégia está nos bons resultados obtidos em trabalhos anteriores, *Silveira et al.* [78, 81]. Além disso, outros autores também relataram um efeito positivo da utilização dessa estratégia, como *Chen et al.* [189], *Kumari e Manam* [30] e *Rai et al.* [101]. Deve-se levar em consideração, também, o fato de que a incorporação de uma pequena quantidade de outros íons, que não são pertencentes a rede hospedeira original, tem pouco efeito na formação estrutural do YAG, não sendo observado picos de difração de raios X de outras fases de impurezas, como já foi observado nas medidas de DRX. Isso confirma que o YAG tem uma excelente aceitação de íons dopantes, como já foi observado igualmente em outros trabalhos [20, 200, 201].

Na figura 4.15 (a) é mostrada a estrutura geral da célula unitária, meramente ilustrativa, que foi confeccionada através do *software VESTA*, de acordo com as informações fornecidas pelo card ICSD:236589 [202]. Já na figura 4.15 (b) é exibida a proposta de substituição dos íons de Y^{3+} pelos íons dopantes e codopantes (Eu^{3+} e Ca^{2+}), de acordo com as mesmas razões já apresentadas na seção 4.1, como os valores dos raios iônicos aproximados $Y=1.019 \text{ \AA}$, $Eu = 1.066 \text{ \AA}$ e $Ca = 1.12 \text{ \AA}$ [121].

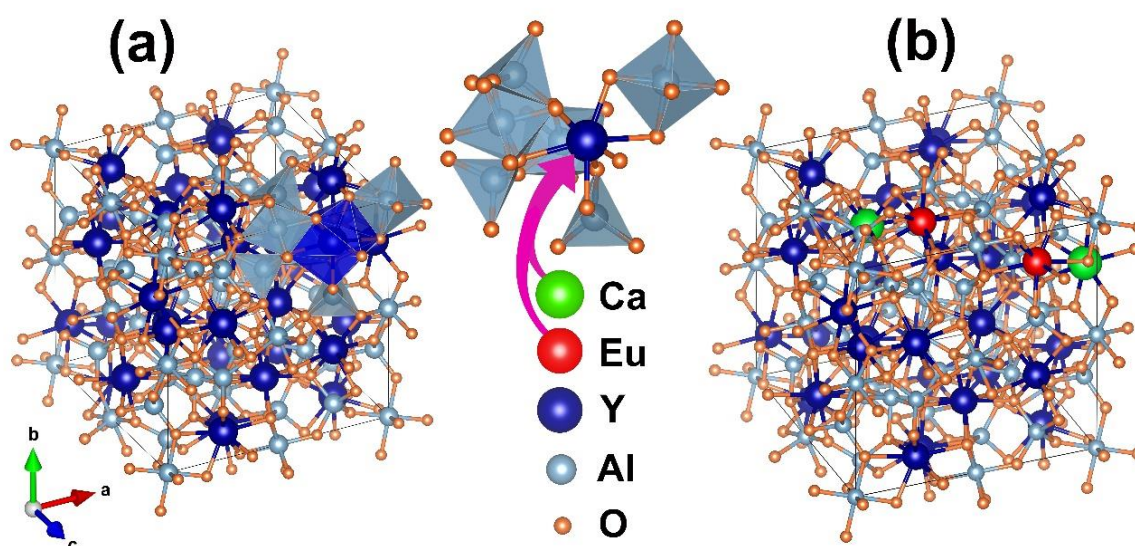


Figura 4.15: (a) Célula unitária cúbica de YAG (ICSD: 236589). (b) Demonstração da incorporação dos íons de Eu^{3+} e Ca^{2+} no sítio dodecaédrico do Y^{3+} .

4.2.1 - Medidas de DRX

Para melhor analisar a pureza e a formação dos compostos, na figura 4.16 são apresentados as medidas de difração de raios X para todas as amostras produzidas de YAG:Eu,Ca, variando apenas a concentração de Ca^{2+} . Novamente, por meio do *software X'Pert High Score Plus* foi realizada a análise que confirmou a presença da única fase cristalina no material, que é a fase desejada $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Os padrões obtidos estão em pleno acordo com o padrão teórico fornecido por *Senyshyn e Vasylechko* (ICSD:236589) [202].

Podemos confirmar, por meio desses resultados, que o método sol-gel modificado, utilizando a glicose como agente polimerizante, mais uma vez foi eficaz na obtenção de compostos de alta cristalinidade, evidenciada pela forma dos picos intensos e pontiagudos, mesmo utilizando temperaturas de 900 °C durante 2h. Além disso, essas medidas evidenciam que a incorporação dos íons dopantes e codopantes na matriz não alterou de forma significativa ou evidente a fase YAG, sendo predominante a configuração $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ostentado mais um sucesso alcançado pelo método aplicado na produção das amostras.

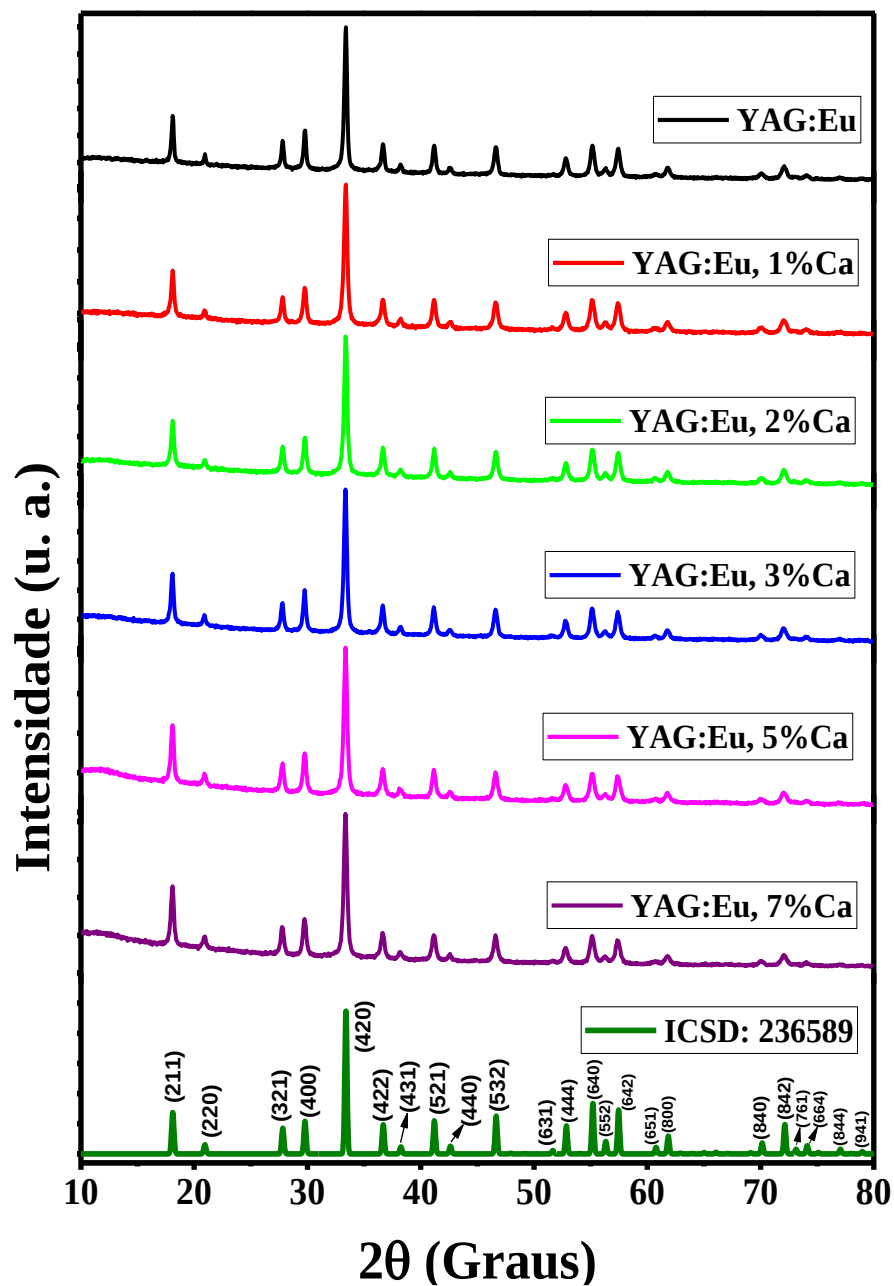


Figura 4.16: Padrões de DRX para as amostras YAG dopadas com Eu^{3+} e codopadas com diferentes concentrações molares de Ca^{2+} , calcinadas a 900 °C por 2 h.

Novamente, após a análise de identificação da fase cristalina formada em cada amostra, através das medidas de DRX, foi utilizado esses difratogramas obtidos e mostrados na figura 4.16 para realizar o refinamento *Rietveld* e extrair as demais informações das estruturas formadas. Esses resultados, como já foi discutido, fornece uma melhor compreensão da fase cristalina formada. Tais resultados estão apresentados a seguir.

4.2.2 - Refinamento *Rietveld*

Nas figuras 4.17 e 4.18 estão exibidos os resultados de todos os refinamentos para as amostras produzidas dopadas e codopadas com Eu^{3+} e Ca^{2+} , em diferentes concentrações cálcio. Da mesma forma que foi realizado na seção 4.1, esse refinamento foi feito através do programa *FullProf* [66], aplicando o método de *Rietveld* juntamente com a função *pseudo-Voigt* e as informações teóricas fornecidas por *Senyshyn e Vasylechko* (ICSD:236589) [202]. Todos os dados extraídos desses ajustes, juntamente com os fatores de confiabilidade que indicaram um ajuste muito bom, foram resumidos na tabela 4.4.

O resultado apresentado na figura 4.17 já mostrou que a incorporação dos íons de Eu^{3+} , na matriz hospedeira, ocasiona uma redução nos valores dos parâmetros de rede, provocando um fenômeno de contração da célula unitária. Obviamente, essa conclusão foi afirmada quando se comparou este resultado com o da amostra pura YAG¹⁰. Essa amostra foi utilizada como referência para a investigação dos efeitos ocasionados pela adição do Ca^{2+} nas propriedades estruturais.

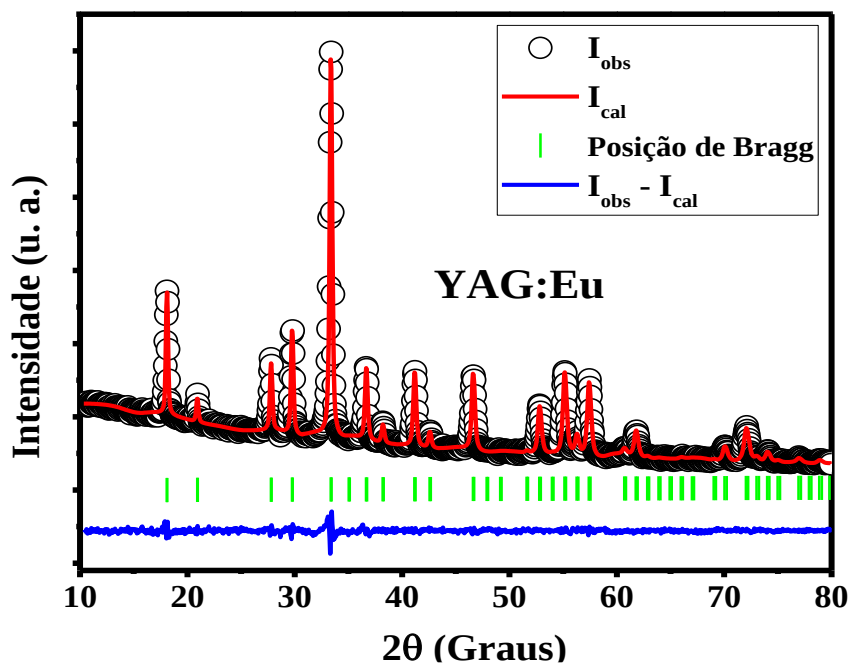


Figura 4.17: Refinamento *Rietveld* para a amostra contendo apenas íons dopantes Eu^{3+} .

¹⁰ Ver a discussão na seção 4.1.2.

Por outro lado, nota-se, a partir da exploração dos dados apresentados na tabela 4.4, extraídos do refinamento dos padrões de DRX das amostras codopadas com diferentes concentrações de Ca^{2+} , que estão mostrados na figura 4.18, que os parâmetros de rede $a = b = c$, bem como o volume da célula unitária, tiveram um pequeno aumento de seus valores em relação a amostra dopada somente com Eu^{3+} (da figura 4.17). Esse fenômeno se deve a incorporação do Ca^{2+} na matriz, que pode ser explicado pela pequena diferença de raio iônico entre os íons envolvidos nessas substituições, pois os íons de Ca^{2+} têm um raio ligeiramente maior que o Y^{3+} , $R_Y = 1.019 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Ca}} = 1.12 \text{ \AA}$ [121]. Por esse motivo, como consequência, ocorre uma expansão da célula unitária, fenômeno bem conhecido na literatura [20, 203].

Em contrapartida, o aumento da concentração de Ca^{2+} não implicou diretamente em mudanças significativas nesses parâmetros de rede, quando comparados com os resultados das amostras com baixas concentrações de Ca^{2+} . Isso acontece, muito provavelmente, porque apesar da concentração de Ca^{2+} sofrer um aumento, ainda é considerada baixa como um todo. Toda essa discussão e comparativos de valores é melhor analisada através dos dados da tabela 4.4.

Ainda na tabela 4.4, também são mostrados os tamanhos médios dos cristalitos, que foram calculados usando o método de *Scherrer* [59], considerando o valor da constante de deformação $k = 0.9$, partindo do pressuposto de que os cristalitos têm uma região com forma esférica. Essa escolha foi feita baseada em diversos trabalhos que estudaram a morfologia de compostos YAG [131, 204, 205]. Essas informações dos cristalitos, obtidas por meio do refinamento *Rietveld* e da equação de *Scherrer*, podem fornecer indícios de como está distribuído o tamanho real das partículas, para muitos casos. No trabalho de *Yang et al.* [205], o tamanho real das partículas depende, entre outros fatores, do crescimento dos cristalitos. Além disso, *Upasani* [169] relatou a dependência das propriedades luminescentes com o tamanho dos cristalitos.

De acordo com a tabela 4.4 é fácil notar que ocorreu uma mudança nesses valores dos cristalitos em razão da concentração dos íons codopantes Ca^{2+} . Por outro lado, essa mudança não aconteceu de forma sistemática em função da razão molar, tendo para baixas concentrações (0 – 2% Ca^{2+}) os seus valores aumentando, enquanto que para concentrações mais altas (3 – 7% Ca^{2+}), seus valores diminuindo.

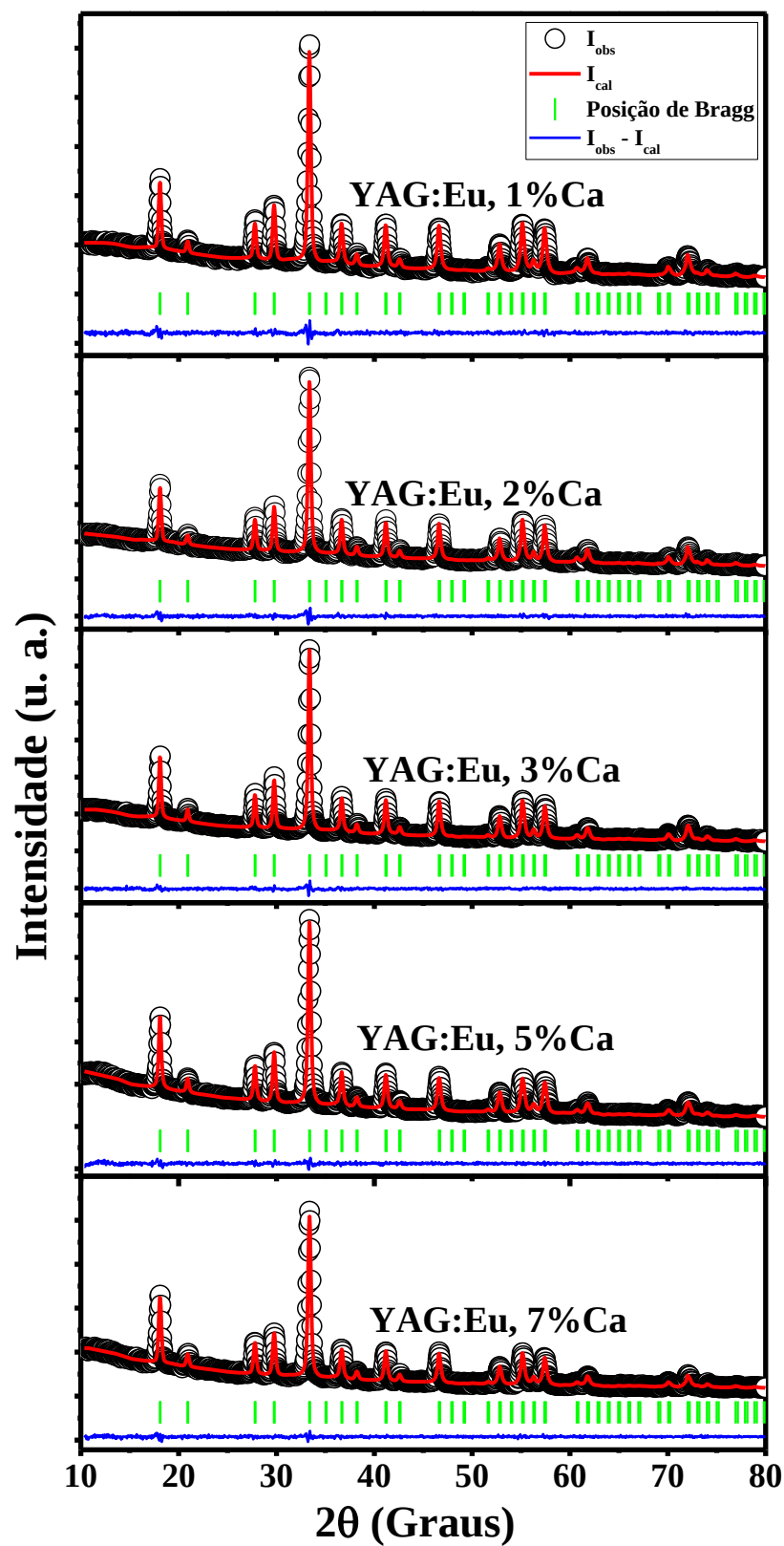


Figura 4.18: Refinamento *Rietveld* para as amostras dopadas e codopadas com íons Eu^{3+} e Ca^{2+} .

Tabela 4.4: Dados cristalográficos das amostras de YAG:Eu³⁺,Ca²⁺ extraídos através do Refinamento *Rietveld* e os fatores de qualidade do χ^2 .

Amostra	<i>a, b, c</i> (Å)	Volume (Å ³)	Tamanho do cristalito (nm)	χ^2
ICSD: 236589	11.999	1727.78		
YAG: Eu, 0%Ca	11.9970	1726.70	23.31	1.16
YAG: Eu, 1%Ca	12.0095	1732.11	24.83	1.48
YAG: Eu, 2%Ca	12.0092	1731.98	27.71	1.44
YAG: Eu, 3%Ca	12.0056	1730.43	27.19	1.29
YAG: Eu, 5%Ca	12.0062	1730.67	25.33	1.18
YAG: Eu, 7%Ca	12.0061	1730.62	24.77	1.12

É importante ressaltar, como já foi discutido na seção 4.1.2, que para determinadas circunstâncias o tamanho dos cristalitos influencia diretamente nas propriedades luminescentes dos materiais. Esse também é um dos grandes motivos para investigar essa propriedade nos materiais obtidos neste trabalho. Por fim, esses resultados do refinamento confirmaram, mais uma vez, que os compostos sintetizados YAG:Eu,Ca, com diferentes concentrações de Ca²⁺, estão de acordo com as mesmas características apresentadas pelos compostos YAG:Tb,Eu, mostradas na seção 4.1, como a estrutura cúbica, grupo espacial e alta cristalinidade.

As propriedades ópticas dos compostos luminescentes dependem de vários fatores, entre eles, da cristalinidade do material [126, 206], da forma [207] e do tamanho das partículas [134, 207] entre outros. Para investigar tais propriedades, foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) e radioluminescência (RL) em temperatura ambiente, que serão mostradas a seguir.

4.2.3 - Medidas de PL

Na figura 4.19 são mostrados os espectros de excitação PL para todas as amostras YAG:Eu,Ca, monitorados em um comprimento de onda de $\lambda_{\text{ems}} = 592$ nm. Como já foi visto, esse comprimento de onda é atribuído a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, característica dos íons de Eu³⁺. A

partir dessa figura, é possível observar as principais transições associadas a esses íons, que se manifesta no intervalo de 210 – 420 nm, caracterizadas pela banda larga e intensa em torno de 220 nm e os picos menos acentuados na cauda do espectrograma. Toda discussão já realizada em relação às transições que surgiram nos espectros da figura 4.5 (b) é igualmente válida para essa nova situação da figura 4.19.

Novamente, a principal transição que dominou o espectro é banda larga (210 – 260 nm), que é uma transição permitida, segundo as regras de seleção, conhecida como CTB – *banda de transferência de carga*, que corresponde as interações entre o Eu^{3+} e o O^{2-} [78, 208]. Todos os espectros mostraram características semelhantes em relação a forma e o posicionamento dessa banda. Isto quer dizer que o espectro não foi alterado, significativamente, em função do aumento da concentração de Ca^{2+} , como já foi observado por outros autores [153, 154]. Porém, sua intensidade se modificou em função dessa alteração na concentração, alcançando o valor máximo para a proporção molar de 5% Ca^{2+} . Para um valor acima deste, ocorre o fenômeno de *quenching* dessa intensidade.

Já os picos que aparecem no intervalo de 280 – 410 nm são atribuídos a transições $f \rightarrow f$ dentro da configuração eletrônica do Eu^{3+} . Segundo as regras de seleção, as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_{3-6}$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow ({}^5\text{G}_J, {}^5\text{L}_7)$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ observadas em torno de 288 nm, 300 nm, 320 nm, 362 nm, 380 – 390 nm, 395 nm e 405 nm, respectivamente, são proibidas por natureza, por isso são mais estreitas e menos intensas em comparação com a CTB [208]. Para essas transições mais fracas a forma e aposição também foram essencialmente a mesma, modificando apenas a intensidade com a mudança na concentração de Ca^{2+} . Esse resultado observado neste trabalho está em pleno acordo com outros relatados na literatura feitos anteriormente [174, 209]. É importante ressaltar que nenhuma transição associada aos íons de Ca^{2+} foi evidente nos espectros.

Baseado nesses resultados das medidas de excitação, foi utilizado o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) de 225 nm para estimular as amostras e obter os espectros de emissão, que estão apresentados na figura 4.20. Esse comprimento de onda corresponde, aproximadamente, ao máximo da banda de transferência de carga entre os íons de Eu^{3+} e O^{2-} . Esse valor foi bastante próximo daquele utilizado na seção 4.1, que foi 230 nm, para obtenção dos espectros de emissão das amostras YAG:Tb,Eu.

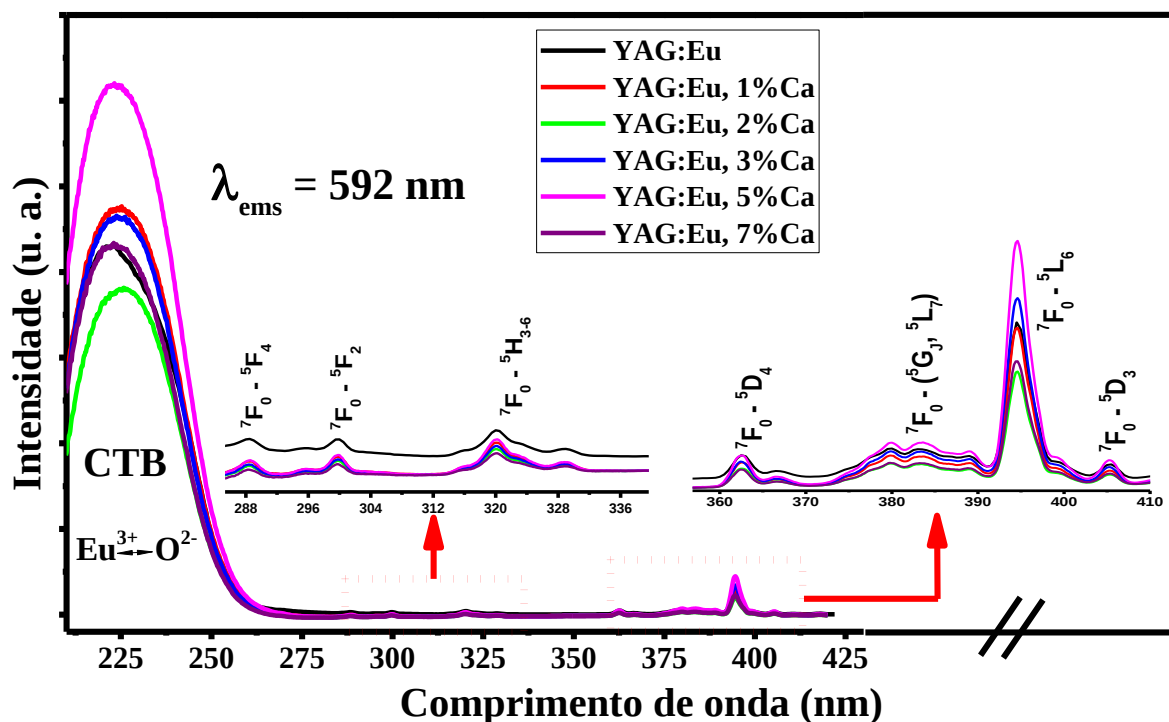


Figura 4.19: Espectros excitação PL para as amostras YAG:Eu,Ca, monitorados para o comprimento de 592 nm

Na figura 4.20 são mostrados os espectros de emissão PL das amostras, registrados no intervalo de 570 – 740 nm, excitando com $\lambda_{exc} = 225$ nm. Foram observadas as principais transições do Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 – 583 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (588 – 602 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (606 – 638 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (645 – 660 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (691 – 720 nm), estando suas posições e formas de emissão em bastante acordo com os resultados obtidos na seção 4.1, das amostras de YAG:Tb, Eu e, também, com resultados de outros trabalhos relatados na literatura [154, 165]. Não foram observadas emissões evidentes atribuídas à transições relacionadas aos íons de Ca^{2+} .

Todas as discussões em relação a cada transição observável nestes espectros, atribuída aos íons de Eu^{3+} , já foram realizadas na seção 4.1.3. Cabe destacar neste ponto, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, que novamente se manifestou nos espectros e de maneira mais notória, pois essa transição é estritamente proibida e dificilmente é observada, ocorrendo apenas via dipolo elétrico induzido. De um modo geral, de acordo com a figura 4.20, foi observado um melhoramento na intensidade de emissão em razão da quantidade de Ca^{2+} . A amostra que teve a emissão mais intensa foi aquela com a concentração de 5% de Ca, indicando que a codopagem com esse elemento pode contribuir para aprimorar a propriedade luminescente do YAG:Eu. Para o valor de concentração máxima de codopante, ocorreu o efeito de *quenching*

luminescente, provavelmente porque aumenta as transferências de energia entre os íons sem emissão de luz. Já a melhoria da intensidade de emissão pode ser atribuída a diferentes fatores, como a compensação de cargas que ocorre na matriz hospedeira, devido a valência do Ca^{2+} , e também a eletronegatividade do íon codopante [210].

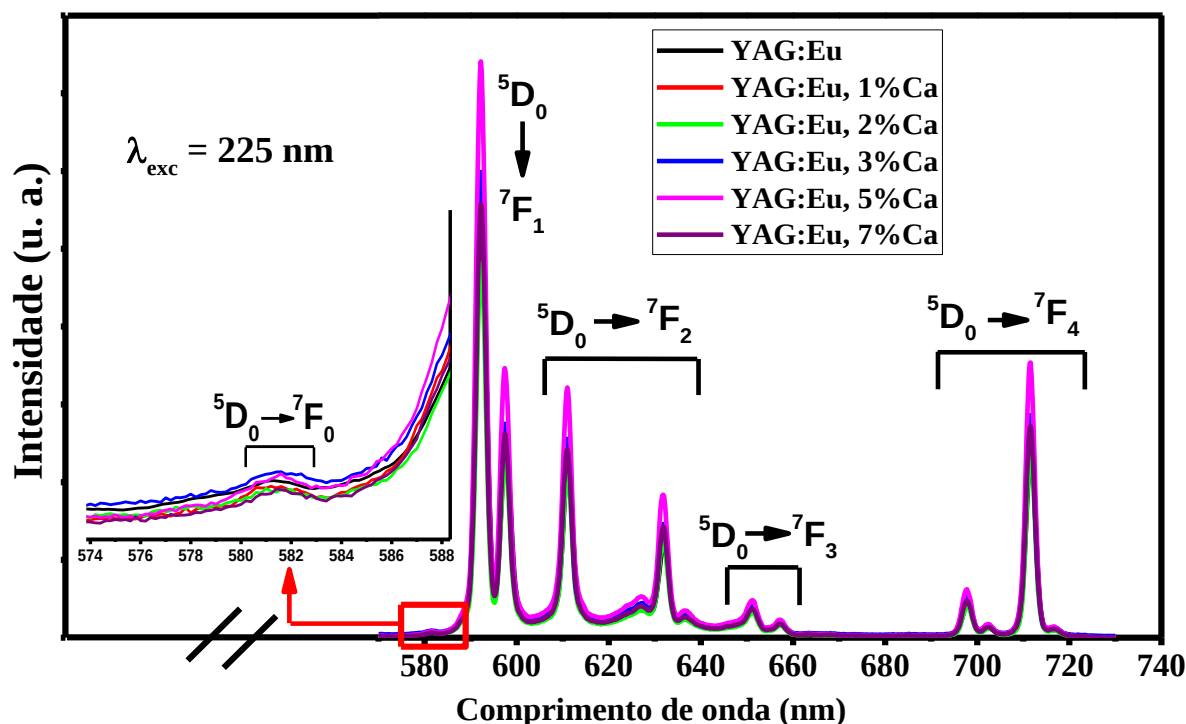


Figura 4.20: Espectros emissão PL para as amostras YAG:Eu,Ca, excitadas com o comprimento de onda de 225 nm.

Para compreender melhor como o fenômeno da eletronegatividade do Ca pode influenciar nas propriedades luminescentes do material, deve-se considerar uma seção da estrutura com as ligações do tipo $[\text{Eu} - \text{O} - \text{Ca}]$ para ser analisada, como foi proposto por *Su et al.* [210]. Assim, o Ca possui o raio maior e eletronegatividade menor em relação ao Eu, isso faz com que o Ca atraia os elétrons do O^{2-} com menos força, consequentemente, irá modificar a densidade da nuvem eletrônica dos íons O^{2-} , fato que pode alterar a energia necessária e a quantidade de elétrons que serão transferidos dos orbitais de O^{2-} para os orbitais do Eu^{3+} [210]. Como consequência, ocorre uma modificação na intensidade dos espectros, tanto nos espectros de emissão, quanto nos de excitação, como constatado nas figuras 4.19 e 4.20. Portanto, fica confirmado neste trabalho que uma determinada quantidade de Ca^{2+} , incorporada na matriz,

provoque uma modificação nas propriedades luminescentes do material. Um resultado semelhante foi observado para o $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ no trabalho de *Kumari e Manam* [30].

Ainda dos espectros de emissão, da figura 4.20, foram extraídas informações referentes a simetria local em torno dos íons de Eu^{3+} em função da concentração de Ca^{2+} . Para isso, foi empregada a Eq. I ¹¹ com a finalidade de determina o fator de assimetria de cada amostra, utilizando a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que dificilmente é modificada em razão de uma alteração do ambiente em que se encontra o íon de Eu^{3+} , e a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que tem sua intensidade fortemente influenciada pelo ambiente com centro de inversão. Os resultados do fator de assimetria estão mostrados na figura 4.21.

Esses resultados apresentados na figura abaixo indicam que os íons de Eu^{3+} estão localizados em sítios altamente simétricos. Apesar de não ocorrer grandes variações nesses valores, devido à baixa concentração de Ca, é possível observar que acontece uma pequena distorção na simetria aos arredores do íon de Eu^{3+} , que é comprovada pelo decrescimento exponencial, pois como vimos, quanto menor essa razão, maior será a distorção na simetria. Essa deformação é atribuída principalmente a diferença de raio iônico entre os íons de Eu^{3+} ($R_{\text{Eu}}=1,066 \text{ \AA}$), Ca^{2+} ($R_{\text{Ca}}=1,120 \text{ \AA}$) e Y^{3+} ($R_{\text{Y}}=1,019 \text{ \AA}$) [121]. Um resultado semelhante foi observado em resultados anteriores, quando foi empregado Sr^{2+} como codopante [78].

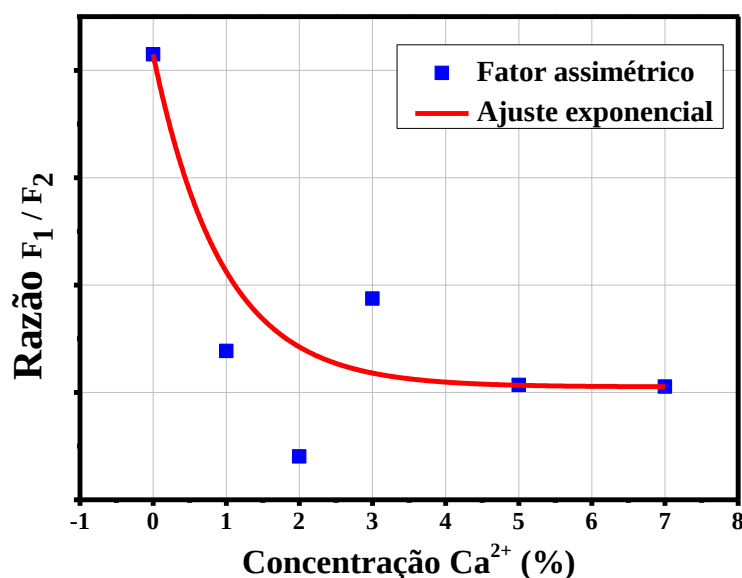


Figura 4.21: Valores para o fator de assimetria em função da concentração de Ca^{2+} .

¹¹ Apresentada na seção 4.1.3, pág.: 52.

Esse comportamento de distorção da simetria, em função da concentração de Ca^{2+} , pode de fato, contribuir para um melhoramento da emissão vermelha pelo material, uma vez que tende a aumentar a intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Essa possibilidade foi investigada por meio do diagrama de cromaticidade, que está apresentado na figura 4.22. Através dele, as coordenadas de cores de emissão total apresentada pelo material foram analisadas para cada amostra. Tais coordenadas, que estão resumidas na tabela 4.5, expressam a percepção de cor matematicamente, de acordo com a CIE – Comissão Internacional de Iluminação.

Como já foi observado em outros resultados, é comum que as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} tenha uma emissão na região espectral laranja-avermelhada. Isso se deve, principalmente, a grande contribuição da emissão amarelo-laranja da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que comumente domina o espectro de emissão ¹². Dito isto, através da figura 4.22 e dos dados da tabela 4.5, é possível notar que não ocorreu mudanças significativas nas coordenadas de cores em razão da quantidade cada vez maior de adição de Ca^{2+} , isso se deve, principalmente, a baixa concentração utilizada de codopante. Porém, a incorporação desse codopante ocasionou um deslocamento com sentido para a região mais vermelha, quando se compara com a amostra que contém somente com Eu^{3+} , como mostra o *inset* da figura 4.22.

Um comportamento semelhante já foi observado em outros resultados [78]. No trabalho publicado por *Upasanin* [169], o autor utilizou a mesma estratégia e empregou uma pequena quantidade de silício como codopante do YAG:Eu, relatando uma mudança nas coordenadas de cores para uma região mais próxima do vermelho.

Por fim, esse resultado aponta que o emprego da estratégia, em utilizar o Ca^{2+} como codopante para melhorar a emissão vermelha dos materiais YAG:Eu, é eficaz. Além disso, essa técnica mostrou-se bastante apropriada para aumentar a intensidade de emissão pelo composto, como foi observado através dos espectros de PL.

¹² Essa observação também pode ser confirmada através da figura 4.7, mostrada na seção 4.1.3.

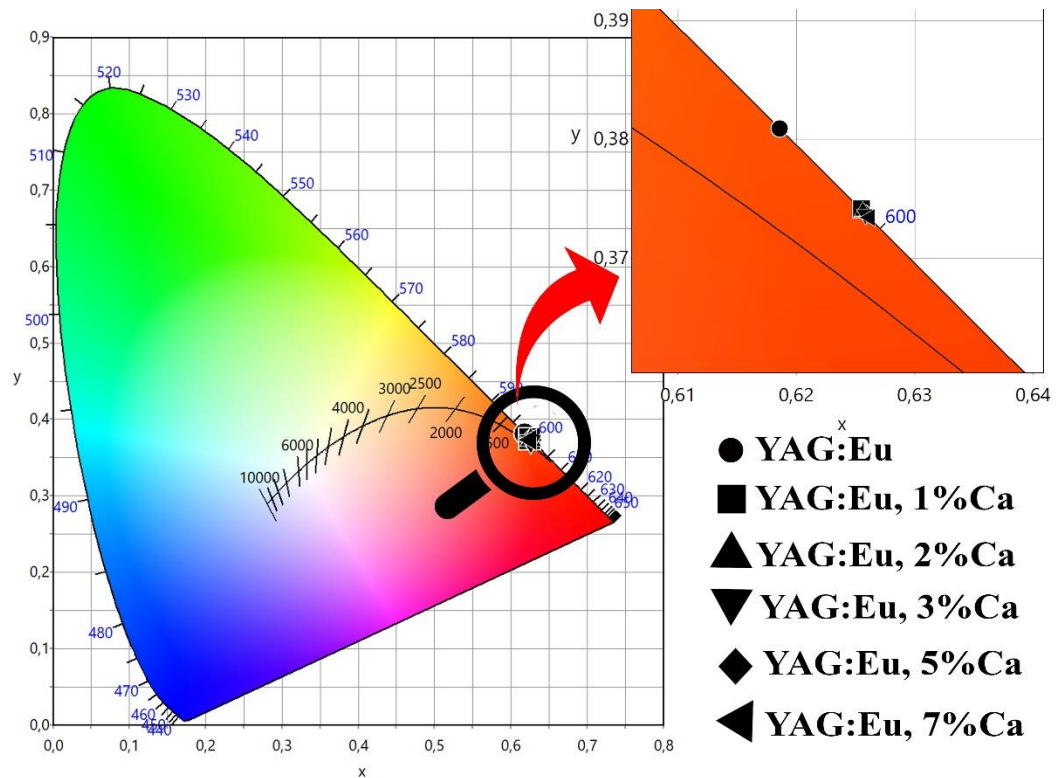


Figura 4.22: Diagrama de cromaticidade para todas as amostras YAG:Eu,Ca, obtido dos espectros de emissão PL.

Tabela 4.5: Coordenadas de cores extraídas para todas as amostras YAG:Eu, Ca.

Amostra	X	Y
YAG:Eu	0.6186	0.3809
YAG:Eu, 1% Ca	0.6255	0.3741
YAG:Eu, 2% Ca	0.6259	0.3737
YAG:Eu, 3% Ca	0.6256	0.3740
YAG:Eu, 5% Ca	0.6258	0.3738
YAG:Eu, 7% Ca	0.6262	0.3734

4.2.4 - Medidas de RL

É de grande importância o estudo do comportamento de emissão do material quando submetido a radiação ionizante. Assim, a emissão visível dos compostos YAG:Eu,Ca, formados neste trabalho, foi investigada não apenas por excitação com fótons de luz UV, mas também por excitação com raios X – caracterizando o fenômeno de radioluminescência (RL).

Na figura 4.23 são mostrados os espectros de emissão RL. Podemos observar facilmente as transições típicas do Eu^{3+} , que já foram discutidas em outras oportunidades nas medidas de PL. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nesta medida ficou abstrusa, devido a sua baixa intensidade que faz confundir ao ruído de fundo, o que dificultou a sua nítida identificação. A concentração de Ca^{2+} não modificou a posição nem a forma dos picos, porém a intensidade de emissão teve seu valor alterado, como indicado também na figura 4.24. Nesta figura é mostrada a área integrada abaixo das curvas de emissão de cada amostra, na qual é apropriada a análise do comportamento da intensidade de emissão dos compostos em razão da variação da quantidade de Ca^{2+} . Observa-se que para as baixas concentrações utilizadas, os valores das intensidades flutuaram e foi alcançado um valor máximo quando a concentração crítica foi de 5% de Ca^{2+} . Para uma maior concentração, a intensidade de emissão voltou a diminuir.

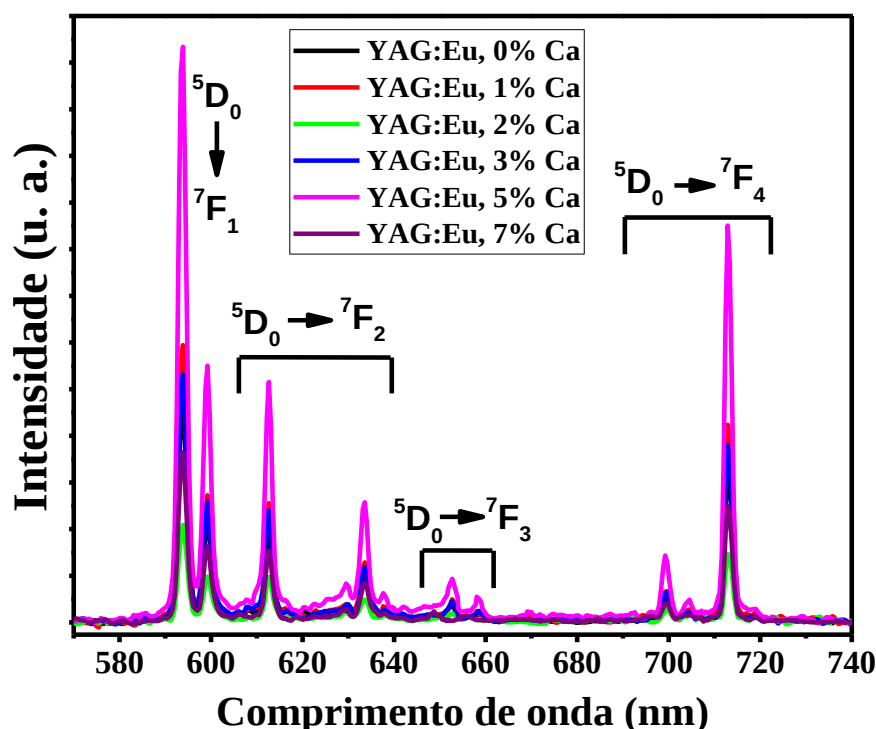


Figura 4.23: Espectros de emissão para as amostras YAG:Eu,Ca, excitadas com raios X.

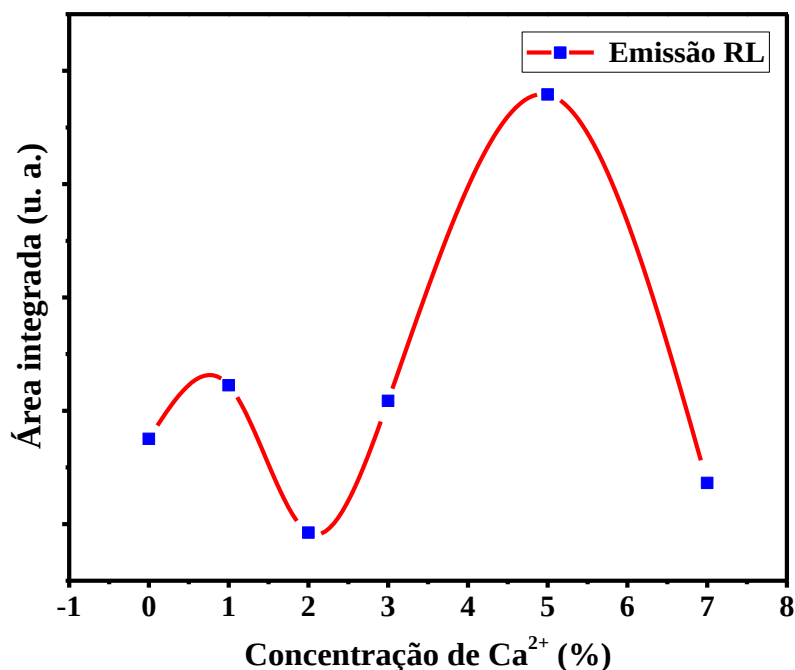


Figura 4.24: Área integrada abaixo das curvas de emissão radioluminescente.

Por fim, este resultado está em pleno acordo com as análises feitas para os espectros de PL, não sendo detectada uma possível influência do tipo de excitação – como a radiação ionizante – no surgimento de novos picos emissão pelo material. Isso confirma a alta estabilidade desse material mesmo diante de um feixe altamente energético, como já foi observado em outros trabalhos [173, 211].

Para concluir esse capítulo, fica comprovado, diante dos dados que foram expostos ao longo deste, que a rota química empregada foi eficiente para produzir o material em 900 °C durante 2h e que o composto possui propriedades excelentes para ser empregado em diferentes aplicações da fotônica, iluminações gerais e, também, no sistema de detecção de radiação de alta energia para imagens em radiografia [212, 213].

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

Neste capítulo será mostrada a conclusão final do trabalho, como também sugestões para futuros trabalhos, através de novas propostas de medidas e investigação de outras propriedades desse material que não foram realizadas até o momento, com o objetivo de dar continuidade e aperfeiçoar os resultados e discussões já realizados.

5.1 - CONCLUSÕES

Nesta tese foi realizada uma investigação sobre a influência da concentração de íons codopantes nas propriedades estruturais e luminescentes do composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – puro e dopado com Eu^{3+} . O principal objetivo foi o aprimoramento das emissões luminescentes produzidas pelo material para possíveis aplicações. Esses compostos foram obtidos com sucesso em forma de pó, por meio do método sol-gel modificado, o qual utiliza a glicose como agente polimerizante e um processo de calcinação de 900 °C, durante 2h.

Os principais elementos envolvidos no processo de dopagem e codopagem foram os íons de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Ca^{2+} . Para avaliar a influência desses codopantes, diferentes técnicas de caracterização foram empregadas para obter informações mais detalhadas dos compostos. Dentre elas, a difração de raios X (DRX) e a absorção de raios X (XAS) foram utilizadas para analisar as propriedades estruturais. Já a técnica de fotoluminescência (PL), radioluminescência (RL) e luminescência óptica excitada por raios X (XEOL) foram utilizadas para estudar as propriedades luminescentes.

Os resultados deste trabalho foram divididos em duas partes principais: na primeira, foram investigadas as amostras dopadas e codopadas com os elementos terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} (YAG:Eu,Tb); na segunda parte, as amostras foram dopadas e codopadas com terra rara e alcalino terroso, Eu^{3+} e Ca^{2+} (YAG:Eu,Ca).

No estudo dos compostos YAG:Eu,Tb, o objetivo central foi voltado para o estudos de suas propriedades e para a obtenção da emissão de luz branca pelo material. Para isso, diferentes proporções de Eu e Tb foram utilizadas. As medidas de DRX confirmaram a formação da fase cristalina desejada $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, sem a presença de fases secundárias. Por meio desses difratogramas foi identificada uma estrutura cúbica para essas amostras, que pertencem ao grupo espacial $Ia\bar{3}d$, e também foi realizado o refinamento *Rietveld*, que possibilitou a extração de informações quantitativas das estruturas formadas. Os parâmetros de rede, bem como o volume da célula unitária, variaram com a mudança na concentração desses íons dopantes/codopantes. Ainda por meio desses dados extraídos no refinamento, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado através da equação de *Scherrer*, que indicou ser fortemente influenciado pelo valor da concentração dos íons, variando no intervalo de, aproximadamente, 23 – 60 nm. As medidas de XAS corroboraram o estado de oxidação predominantemente trivalente dos íons de európio, não havendo indícios de uma possível redução dessa valência em razão da radiação ionizante ou da incorporação desses íons no sítio do Y^{3+} . As medidas de excitação PL foram obtidas monitorando em dois comprimentos de onda, um referente ao íon de Tb^{3+} (385 nm) e o outro referente ao íon de Eu^{3+} (592 nm). Ambos os conjuntos de espectros apresentaram características correspondentes às transições típicas dos íons envolvidos, sendo 230 nm o comprimento de onda capaz de excitar ambos ativadores, por esse motivo foi utilizado para obter os espectros de emissão. Estes apresentaram as transições características do tipo $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3,2}$, atribuídas aos íons de Tb^{3+} , e transições do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, atribuídas aos íons de Eu^{3+} , que tiveram suas intensidades influenciadas devido a mudanças na concentração desses íons. Parte dessas transições também foram observadas nos espectros de XEOL, porém apresentaram um comportamento diferente. O tempo de decaimento fotoluminescente teve seus valores modificados e indicaram que os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} podem estar atuando de formas bem distintas no material. Além disso, através dos espectros de emissão, foi confirmado que os íons de Eu^{3+} ocupam sítios altamente simétricos, apesar de essa simetria sofrer pequenas mudanças com a quantidade Eu e Tb. Por fim, o diagrama de cromaticidade mostrou que a amostra que

emitiu a luz branca foi aquela cuja proporção molar foi YAG:0.5%Tb, 0.3%Eu, indicando ser a concentração ideal para alcançar tal objetivo.

Já no estudo dos compostos YAG:Eu,Ca, o principal objetivo, além de investigar suas propriedades, estava direcionado no melhoramento da emissão vermelha por esses materiais. Para isso, diferentes concentrações de Ca^{2+} foram utilizadas, mantendo-se fixa a concentração de Eu^{3+} . As medidas de DRX confirmaram a formação da fase única desejada, com as mesmas características das demais amostras. Através do refinamento *Rietveld* foi mostrado que os parâmetros de rede não foram modificados, significativamente, quando a concentração de Ca^{2+} aumentou, mas a célula unitária para amostras contendo Ca^{2+} sofreu uma pequena expansão, em comparação com a aquela dopada apenas com Eu^{3+} . Esses são efeitos da baixa concentração de Ca^{2+} utilizada e da diferença de raio iônico entre esses elementos, respectivamente. O tamanho do cristalito variou entre os valores de, aproximadamente, 23 – 28 nm, a depender da quantidade de Ca^{2+} . As medidas de excitação PL foram registradas monitorando para o comprimento de onda de 592 nm, atribuído à transição do Eu^{3+} que teve maior intensidade. Todas as curvas mostraram-se bastante semelhantes e apresentaram transições típicas dos íons Eu^{3+} , sendo o comprimento de onda de 225 nm o mais intenso no espectro, associado a CTB e utilizado para obtenção dos espectros de emissão. Nestes, não foram identificadas transições muito claras relacionadas ao Ca^{2+} , sendo todos os picos atribuídos às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ do Eu^{3+} . A forma e a posição desses picos não mudaram em razão da concentração de Ca^{2+} , mas suas intensidades foram influenciadas, alcançando valor máximo para a amostra com 5% de Ca^{2+} . Os espectros de RL exibiu um comportamento muito semelhante aos de PL, corroborando com a boa estabilidade do YAG diante de um feixe de alta energia. Todos esses espectros de emissão ajudaram na confirmação de que os íons de Eu^{3+} encontram-se em sítios com centro de inversão e que o aumento da concentração de Ca^{2+} distorceu a simetria ao redor desses íons. Por fim, o diagrama de cromaticidade confirmou que a emissão das amostras sofreu um deslocamento para a região do vermelho devido a incorporação do Ca^{2+} .

5.2 - PERSPECTIVAS

Os resultados alcançados nesta tese induzem excelentes perspectivas para o seu complemento e também o desenvolvimento de novos trabalhos, visto que ainda existem muitos pontos em aberto que precisam ser mais aprofundados. Dito isto, pretende-se dar prosseguimento nas investigações de novas propriedades estruturais e luminescentes do YAG, bem como sugerir trabalhos futuros através das seguintes propostas:

- Produzir, através do método sol-gel modificado, e realizar um estudo sistemático do seguinte composto: $\text{YAG:}_x\text{Eu}^{3+}_y\text{Tb}^{3+}_z\text{Ca}^{2+}$
- Produzir, através do método sol-gel modificado, e realizar um estudo sistemático dos seguintes compostos: $\text{YAG:Eu}^{3+}_x\text{Ba}^{2+}$, $\text{YAG:Ce}^{3+}_x(\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$ e $\text{YAG:Tb}^{3+}_x(\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+})$;
- Realizar medidas microscopia eletrônica para estudar o comportamento dos codopantes na morfologia das partículas;
- Realizar análises de termoluminescência, com a finalidade de conhecer mais a fundo os defeitos ocasionados pelos dopantes e codopantes, o que permite compreender melhor o fenômeno do decaimento luminescente;
- Fazer um estudo sobre a estrutura local em torno dos íons dopantes por meio da técnica de absorção de raios X da estrutura fina estendida (EXAFS), para determinar e compreender como se comporta a distância dos primeiros vizinhos, quando a concentração dos codopantes é modificada.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, J. *et al.* **Efficient and bright white light-emitting diodes based on single-layer heterophase halide perovskites.** *Nature Photonics*, vol. 15, n. 3. p. 238–244. 21 Mar. 2021.
- [2] NOURRY-MARTIN, M. *et al.* **Light recycling in LED-pumped Ce:YAG luminescent concentrators.** *Optics Express*, vol. 29, n. 16. p. 25302. 2 Aug. 2021.
- [3] BUNYATOVA, U.; HAMMOUDA, M. Ben; ZHANG, J. **Novel light-driven functional AgNPs induce cancer death at extra low concentrations.** *Scientific Reports*, vol. 11, n. 1. p. 13258. 2021.
- [4] CTIBOR, P.; SEDLÁČEK, J.; HUDEC, T. **Dielectric properties of Ce-doped YAG coatings produced by two techniques of plasma spraying.** *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 19 Mar. 2021.
- [5] YUKIHARA, E. G. *et al.* **Luminescence dosimetry.** *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 2, n. 1. p. 26. 2022.
- [6] ABD, H. R. *et al.* **Rapid synthesis of Ce³⁺:YAG via CO₂ laser irradiation combustion method: Influence of Ce doping and thickness of phosphor ceramic on the performance of a white LED device.** *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 294. p. 121866. 1 Feb. 2021.
- [7] LAVANYA, D. R. *et al.* **One material, many possibilities via enrichment of luminescence in La₂Zr₂O₇:Tb³⁺ nanophosphors for forensic stimuli aided applications.** *Scientific Reports*, vol. 12, n. 1. p. 8898. 25 Dec. 2022.
- [8] BAI, X. *et al.* **Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs.** *Nature Communications*, vol. 5. 2014.
- [9] SILVA, A. J. S. *et al.* **Mechanisms and dynamics of energy transfer sensitization in the Eu³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ ions in the LiAl₅O₈ phosphors.** *Optical Materials*, vol. 128. p. 112420. 1 Jun. 2022.
- [10] BOUTINAUD, P.; BARROS, A.; KANG, F. **Luminescence depreciation in ScVO₄:Bi³⁺ upon irradiation in the Bi³⁺-related absorption bands.** *Journal of Luminescence*, vol. 248. p. 118941. 1 Aug. 2022.
- [11] WU, J. *et al.* **Optical properties, energy transfer and thermal stability of spherical nano-phosphor YPO₄:Eu³⁺:Sm³⁺.** *Journal of Luminescence*, vol. 245. p. 118791. 1 May 2022.
- [12] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.

-
- [13] XIAO, Q.; ZHOU, Q.; LI, M. **Synthesis and photoluminescence properties of Sm³⁺ doped CaWO₄ nanoparticles.** *Journal of Luminescence*, vol. 130, n. 6. p. 1092–1094. 1 Jun. 2010.
- [14] BABIN, V. *et al.* **Luminescence of undoped LuAG and YAG crystals.** *Physica status solidi (c)*, vol. 2, n. 1. p. 97–100. 19 Jan. 2005.
- [15] LI, B.; WANG, X.; LI, L. **Synthesis and sintering behavior of BaTiO₃ prepared by different chemical methods.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, n. 1. p. 292–298. 3 Feb. 2003.
- [16] RAJ, R. *et al.* **Physical properties of quantum dot cadmium sulphide nanomaterials for its applications, prepared by low cost chemical method.** *Materials Today: Proceedings*. 25 May 2022.
- [17] BIKRAMADITYA, B. *et al.* **Structural, optical, and magnetic properties of Yttrium aluminium BORATE (YAB) nanomaterial, prepared by low cost sol-gel chemical method,** in *Materials Today: Proceedings*, 2021., *Materials Today: Proceedings*, vol. 49, p. 2352–2359
- [18] GANACHARI, S. V. *et al.* **Synthesis Techniques for Preparation of Nanomaterials,** in *Handbook of Ecomaterials, Handbook of Ecomaterials*, vol. 1, n. April, Cham: Springer International Publishing, 2018., p. 1–21
- [19] DIEGO-RUCABADO, A. *et al.* **A comparative study on luminescence properties of y₂ o₃: Pr³⁺ nanocrystals prepared by different synthesis methods.** *Nanomaterials*, vol. 10, n. 8. p. 1–20. 11 Aug. 2020.
- [20] HE, X. *et al.* **Clarifying the effect of local structure of Ce³⁺ and Eu³⁺ on photoluminescence of YAG:Ce,Eu nanophosphors.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 822. p. 153671. 2020.
- [21] PERIŠA, J. *et al.* **Highly sensitive temperature reading from intensity ratio of Eu³⁺ And Mn⁴⁺emissions in Y₃Al₅O₁₂ nanocrystals.** *Materials Research Bulletin*, vol. 149. p. 111708. 1 May 2022.
- [22] UPASANI, M. *et al.* **Combustion Synthesis and Structural Characterization of YAG : Influence of Fuel and Si Doping 1.** *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 26, n. 1. p. 22–32. 2017.
- [23] ȚUCUREANU, V. *et al.* **Effect of process parameters on YAG:Ce phosphor properties obtained by co-precipitation method.** *Ceramics International*, vol. 46, n. 15. p. 23802–23812. 15 Oct. 2020.
- [24] XU, M. *et al.* **Low temperature synthesis of monodispersed YAG:Eu crystallites by hydrothermal method.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647. p. 1075–1080. 2015.
- [25] LI, Q. *et al.* **Enhancement of green upconversion luminescence of Yb³⁺/Tb³⁺ co-doped BiOBr**

- nanosheets and its potential applications in photocatalysis.** *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 308. p. 122897. 1 Apr. 2022.
- [26] KALYANI *et al.* **Growth, luminescence, defects and scintillation properties of Sr co-doped LiI:Eu single crystal scintillator.** *Materials Today Communications*, vol. 29. p. 103011. 1 Dec. 2021.
- [27] FANG, C. *et al.* **Preparation and luminescence properties of Ca²⁺-doped LaVO₄:Dy³⁺ phosphors.** *Journal of Molecular Structure*, vol. 1266. p. 133497. 15 Oct. 2022.
- [28] PERIŠA, J. *et al.* **Multiparametric luminescence thermometry from Dy³⁺, Cr³⁺ double activated YAG.** *Journal of Luminescence*, vol. 238, n. May. 2021.
- [29] WANG, B. *et al.* **Luminescence properties and energy transfer in Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped Ba₂P₂O₇ phosphors.** *RSC Advances*, vol. 7, n. 25. p. 15222–15227. 2017.
- [30] KUMARI, P.; MANAM, J. **Enhanced red emission on co-doping of divalent ions (M²⁺ = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) in YVO₄:Eu³⁺ phosphor and spectroscopic analysis for its application in display devices.** *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 152. p. 109–118. 2016.
- [31] PODE, R. **Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications,** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 133. Pergamon, p. 110043, 01-Nov-2020
- [32] NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENOH, M. **Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes.** *Applied Physics Letters*, vol. 64, n. 13. p. 1687–1689. 28 Mar. 1994.
- [33] YOON, H. C. *et al.* **Circadian-tunable Perovskite Quantum Dot-based Down- Converted Multi-Package White LED with a Color Fidelity Index over.** n. January. p. 1–11. 2017.
- [34] EUROPEAN COMMISSION **FAQ: phasing out conventional incandescent bulbs.** *European Commission*, n. September 2009. p. 1–34. 2009.
- [35] GUO, Y. *et al.* **Dual-Mode Manipulating Multicenter Photoluminescence in a Single-Phased Ba₉Lu₂Si₆O₂₄:Bi³⁺, Eu³⁺ Phosphor to Realize White Light/Tunable Emissions.** *Scientific Reports*, vol. 7, n. 1. 2017.
- [36] XIANG, H. *et al.* **Research progress of full electroluminescent white light-emitting diodes based on a single emissive layer,** *Light: Science and Applications*, *Light: Science and Applications*, vol. 10, n. 1. p. 2047–7538, 2021
- [37] WANG, X. *et al.* **Doped quantum dots for white-light-emitting diodes without reabsorption of**

- multiphase phosphors.** *Advanced Materials*, vol. 24, n. 20. p. 2742–2747. 2012.
- [38] KURREY, M. S. *et al.* **Thermoluminescence investigations of sol-gel derived and γ -irradiated rare earth (Eu and Nd) doped YAG nanophosphors.** *Journal of Luminescence*, vol. 164. p. 94–98. 2015.
- [39] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. **Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method.** *Advanced Powder Technology*, vol. 23, n. 3. p. 324–327. 2012.
- [40] ALI, H.; ATTA KHEDR, M. **Energy transfer between Ce and Sm co-doped YAG nanocrystals for white light emitting devices.** *Results in Physics*, vol. 12. p. 1777–1782. 1 Mar. 2019.
- [41] ZHANG, R. *et al.* **A new-generation color converter for high-power white LED: Transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass.** *Laser and Photonics Reviews*, vol. 8, n. 1. p. 158–164. 2014.
- [42] SARATH CHANDRA, K.; SARKAR, D. **Oxidation resistance, residual strength, and microstructural evolution in Al₂O₃-MgO-C refractory composites with YAG nanopowder.** *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, n. 6. p. 3782–3797. 1 Jun. 2021.
- [43] BUČEVAC, D. *et al.* **Effect of YAG content on creep resistance and mechanical properties of Al₂O₃-YAG composite.** *Ceramics International*, vol. 46, n. 10. p. 15998–16007. 1 Jul. 2020.
- [44] OWOSENI, T. A. *et al.* **YAG thermal barrier coatings deposited by suspension and solution precursor thermal spray.** *Ceramics International*, vol. 47, n. 17. p. 23803–23813. 1 Sep. 2021.
- [45] SHARMA, G. *et al.* **The influence of dopants on the surface enthalpy of Yttrium aluminum garnet (YAG).** *Thermochimica Acta*, vol. 683. p. 178471. 1 Jan. 2020.
- [46] TANG, Y. *et al.* **The characterization of Ce/Pr-doped YAG phosphor ceramic for the white LEDs.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 745. p. 84–89. 15 May 2018.
- [47] LI, B. *et al.* **Energy transfer and tunable photoluminescence of LaBWO₆:Tb³⁺,Eu³⁺ phosphors for near-UV white LEDs.** *Dyes and Pigments*, vol. 150. p. 67–72. 1 Mar. 2018.
- [48] HE, X. *et al.* **Effects of local structure of Ce³⁺ ions on luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce nanoparticles.** *Scientific Reports*, vol. 6, n. 1. p. 22238. 3 Mar. 2016.
- [49] PANDA, S. K. *et al.* **Bright white-light emitting manganese and copper co-doped ZnSe quantum dots.** *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, n. 19. p. 4432–4436. 2011.
- [50] CULLITY, B. D. *Elements of DIFFRACTION*, Segunda ed. Estados Unidos da América: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC, 1978.
- [51] QUINN, R. A.; SIGL, C. C. **Radiography in Modern Industry.** *Eastman Kodak Company*, vol. 4Th

-
- Editio. p. 1–212. 1980.
- [52] BAKER, D. R. *et al.* **An introduction to the application of X-ray microtomography to the three-dimensional study of igneous rocks.** *Lithos*, vol. 148, p. 262–276. Sep. 2012.
- [53] SALVO, L. *et al.* **3D imaging in material science: Application of X-ray tomography.** *Comptes Rendus Physique*, vol. 11, n. 9–10, p. 641–649. Nov. 2010.
- [54] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS -X EM CRISTAIS.** p. 1–20. 2000.
- [55] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *FUNDAMENTALS OF POWDER DIFFRACTION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS*, Segunda. Nova York: Springer, 2005.
- [56] IDE-EKTESSABI, A. *Applications of Synchrotron Radiation.*, Primeira., *Biomedical Engineering*. Nova York: Springer, 2007.
- [57] ROQUE, R. J. da C. **X-ray imaging using 100 µm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO₂ mixtures**, University of Coimbra, 2018.
- [58] LEE, M. *X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH From Fundamentals to Applications*. Canada: Apple Academic Press, Inc, 2016.
- [59] HE, B. B. *Two-dimensional X-ray Diffraction*. Nova Jersey: Wiley, 2009.
- [60] SMART, L. E.; MOORE, E. A. *Solid state chemistry an introduction*, Quarta. Nova York: CRC Press, 2012.
- [61] YOUNG, R. A. *THE RIETVELD METHOD*, vol. 8, n. December. Nova York: Press, Oxford University, 1993.
- [62] WILL, G. *Powder Diffraction: the Rietveld method and the Two-Stage method*, Primeira. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [63] RIETVELD, H. M. **The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M₃UO₆.** *Acta Crystallographica*, vol. 20, n. 4, p. 508–513. 1966.
- [64] RIETVELD, H. M. **The Rietveld Method - A Historical Perspective.** *Australian Journal of Physics*, vol. 41, n. August 1987, p. 113–116. 1988.
- [65] RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, n. 2, p. 65–71. 1969.
- [66] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron**

-
- powder diffraction.** *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192. p. 55–69. 1993.
- [67] CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J.; BRUVANESH, N. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- [68] CHADWICK, A. V.; RUSH, G. E. **Characterization of Nanocrystalline Oxides by Exafs Spectroscopy**, in *Nanocrystalline Metals and Oxides, Nanocrystalline Metals and Oxides*, Boston: Kluwer Academic Publishers, p. 133–164
- [69] NEWVILLE, M. **Fundamentals of XAFS.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 78, n. 1. p. 33–74. 1 Jan. 2014.
- [70] WONGJAMRAS, A.; SCHLACHTER, A. S.; STOLTE, W. C. **Progress of Soft-x-ray Absorption Endstation for Environmental Samples.** *Energy Procedia*, vol. 9. p. 56–62. 2011.
- [71] DE GROOT, F.; KOTANI, A. *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC Press, 2008.
- [72] FURETTA, C.; KITIS, G. **Models in thermoluminescence.** *Journal of Materials Science*, vol. 39, n. 7. p. 2277–2294. Apr. 2004.
- [73] MCKEEVER, S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [74] ISLER, E. *et al.* **Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF).** *Águas Subterrâneas*, vol. 32, n. 3. p. 315–324. 18 Sep. 2018.
- [75] SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [76] WEBER, M. J. **Scintillation: Mechanisms and new crystals**, in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 527, n. 1–2, p. 9–14
- [77] NIKL, M. **Scintillation detectors for x-rays.** *Measurement Science and Technology*, vol. 17, n. 4. p. R37–R54. 1 Apr. 2006.
- [78] SILVEIRA, W. S. *et al.* **Effect of strontium co-doping on luminescent properties of Eu-doped YAG phosphors.** *Optik*, vol. 185, n. February. p. 847–851. May 2019.
- [79] SILVEIRA, W. S. *et al.* **Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ doped in Y₃Al₅O₁₂ phosphors.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 822. p. 153651. May 2020.
- [80] SILVEIRA, W. S.; DOS S. REZENDE, M. V. **Influence of Ca²⁺ co-doping on the luminescence**

- properties of Eu doped Y3Al5O12 phosphors.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 154, n. March. p. 110041. Jul. 2021.
- [81] SILVEIRA, W. S. *et al.* **Improving the luminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by co-doping Sr²⁺ ions.** *Optik*, vol. 231, n. January. p. 166363. Apr. 2021.
- [82] XU, Y.-N.; CHING, W. Y. **Electronic structure of yttrium aluminum garnet (Y3Al5O12).** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 59, n. 16. p. 10530–10535. 15 Apr. 1999.
- [83] LUPEI, V.; LUPEI, A. **Nd:YAG at its 50th anniversary: Still to learn.** *Journal of Luminescence*, vol. 169. p. 426–439. 1 Jan. 2016.
- [84] TROPF, W. J. **Yttrium Aluminum Garnet (Y3Al5O12)**, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 1997., p. 963–986
- [85] MOMMA, K.; IZUMI, F. **An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets**, in *atelier de diffraction sur poudre Seventh Canadian Powder Diffraction Workshop*, 2006., *Atelier de diffraction sur poudre Seventh Canadian Powder Diffraction Workshop*, p. 106
- [86] SHARMA, A.; YADAVA, V. **Experimental analysis of Nd-YAG laser cutting of sheet materials – A review.** *Optics & Laser Technology*, vol. 98. p. 264–280. Jan. 2018.
- [87] QUAN, J. *et al.* **Study on growth techniques and macro defects of large-size Nd:YAG laser crystal.** *Journal of Crystal Growth*, vol. 483. p. 200–205. Feb. 2018.
- [88] SAKAR, N. *et al.* **Synthesis, structural and optical characterization of Nd: YAG powders via flame spray pyrolysis.** *Optical Materials*, vol. 103. p. 109819. May 2020.
- [89] JIMÉNEZ-MELENDO, M.; HANEDA, H.; NOZAWA, H. **Ytterbium Cation Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet (YAG)-Implications for Creep Mechanisms.** *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, n. 10. p. 2356–2360. 20 Dec. 2004.
- [90] DWIVEDI, Y. **White light color tuning ability of hybrid Dibenzoylmethane/YAG:Ce nanophosphor.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 206. p. 141–146. 2019.
- [91] GEUSIC, J. E.; MARCOS, H. M.; VAN UITERT, L. G. **LASER OSCILLATIONS IN Nd-DOPED YTTRIUM ALUMINUM, YTTRIUM GALLIUM AND GADOLINIUM GARNETS.** *Applied Physics Letters*, vol. 4, n. 10. p. 182–184. 15 May 1964.
- [92] HORA, D. A. *et al.* **Effect of the amounts of Li + additive on the luminescence properties of LiBaPO4:Eu phosphor.** *Optical Materials*, vol. 89, n. December 2018. p. 329–333. 2019.

-
- [93] ZHOU, T. *et al.* **Sintering additives regulated Cr ion charge state in Cr doped YAG transparent ceramics.** *Ceramics International*, vol. 44, n. 12. p. 13820–13826. 15 Aug. 2018.
- [94] HUANG, J. *et al.* **Composite structure Cr:YAG/Ce:YAG and (Ce,Cr):YAG/Ce:YAG transparent ceramics with high color rendering index for white LEDs/LDs.** *Ceramics International*, vol. 47, n. 8. p. 11415–11422. 15 Apr. 2021.
- [95] LU, H. *et al.* **Improving the CRI of Al₂O₃-YAG:Ce eutectic for high-power white LEDs applications: Energy-transfer and co-luminescence.** *Optical Materials*, vol. 121. p. 111415. 1 Nov. 2021.
- [96] SANTOS, J. C. A. *et al.* **Laser sintering and photoluminescence study of Tb-doped yttrium aluminum garnet ceramics.** *Ceramics International*, vol. 45, n. 3. p. 3797–3802. 15 Feb. 2019.
- [97] ZHOU, J. *et al.* **Template synthesis and luminescent properties of nano-sized YAG:Tb phosphors.** *Journal of Luminescence*, vol. 119–120, n. SPEC. ISS. p. 237–241. 2006.
- [98] SKRUODIENE, M. *et al.* **Sol-gel assisted molten-salt synthesis of novel single phase Y₃–2xCa₂TaxAl₅–xO₁₂:1%Eu garnet structure phosphors.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 890. p. 161889. Jan. 2022.
- [99] YANG, H. K.; JEONG, J. H. **Synthesis, crystal growth, and photoluminescence properties of YAG:Eu³⁺ phosphors by high-energy ball milling and solid-state reaction.** *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n. 1. p. 226–230. 2010.
- [100] REZENDE, M. V. dos S.; ANDRADE, A. B.; PASCHOAL, C. W. A. **Co-doping effect of Ca²⁺ on luminescent properties of BaAl₂O₄: Eu³⁺ phosphors.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 225. p. 62–65. May 2018.
- [101] RAI, E. *et al.* **Improved photoluminescence in Eu³⁺ doped LaVO₄ phosphor via co-doping of Li⁺/Ca²⁺ ions.** *Journal of Luminescence*, vol. 241. p. 118519. 1 Jan. 2022.
- [102] IKESUE, A.; FURUSATO, I.; KAMATA, K. **Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method,** *Journal of the American Ceramic Society, Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n. 1. p. 225–228, 1995
- [103] WAGNER, A. *et al.* **Photoluminescence of Doped YAG Transparent Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering.** *Israel journal of chemistry*, vol. 60. p. 1–8. 2020.
- [104] ASAKURA, R.; ISOBE, T. **Effects of post heat treatment on near infrared photoluminescence of YAG : Yb³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal method.** *Journal of Luminescence*, vol. 146.

-
- p. 492–496. 2014.
- [105] MAMONOVA, D. V. *et al.* **Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 189. p. 245–251. 2017.
- [106] PIERRE, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. Lyon: Springer Science+Business Media, 1998.
- [107] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. **A UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS OBTIDOS PELO PROCESSO DE SOL-GEL NA CONSTRUÇÃO DE BIOSSENSORES.** *Química nova*, vol. 25, n. 5. p. 835–841. 2002.
- [108] HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Terceira., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Nova York: Marcel Dekker, 1997.
- [109] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química.** *Química nova*, vol. 18, n. 2. p. 171–180. 1995.
- [110] WELLISSON SANTOS SILVEIRA **Efeito do co-dopante (Sr^{2+}) e da glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG dopado com íons terras raras (Eu^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+}), universidade Federal de Sergipe**, 2018.
- [111] ZHU, J.; XIAO, G.; LI, X. **Synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ by a modified sol-gel method for lithium-ion batteries.** *Synthetic Metals*, vol. 281. p. 116905. 1 Nov. 2021.
- [112] HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. **Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG: Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 21, n. 11. p. 2443–2447. 2011.
- [113] MOHEMAN, A.; BHAWANI, S. A.; TARIQ, A. **Aerogels for waterborne pollutants purification.** *Advances in Aerogel Composites for Environmental Remediation*. p. 109–124. 1 Jan. 2021.
- [114] HORA, D. A. *et al.* **Effect of the PVA (polyvinyl alcohol) concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors.** *Optical Materials*, vol. 60. p. 495–500. 1 Oct. 2016.
- [115] DOS S REZENDE, M. V.; VALERIO, M. E. G.; JACKSON, R. A. **Study of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ reduction in $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ prepared in different gas atmospheres.** *Materials Research Bulletin*, vol. 61. p. 348–351. 1 Jan. 2015.
- [116] MARCOS, M. V. *et al.* **Influence of co-dopant in the europium reduction in SrAl_2O_4 host.** *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 21, n. 1. p. 143–148. 1 Jan. 2014.

- [117] ZHANG, J.; ZHANG, W.; ZHANG, Y. **Polyethylene glycol-modified sol-gel synthesis of ZnTiO₃(n)-quartz composite microspheres for enhanced photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Red X-3B.** *Ceramics International*, 16 Jun. 2022.
- [118] SUN, Q. *et al.* **Optimization of particle size, dispersity, and conductivity of 8 mol% Y₂O₃ doped tetragonal zirconia polycrystalline nanopowder prepared by modified sol-gel method via activated carbon absorption.** *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, n. 13. p. 5831–5841. 1 Oct. 2022.
- [119] LIU, T.; XU, Y. **Synthesis of nanocrystalline LaFeO₃ powders via glucose sol-gel route.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 129, n. 3. p. 1047–1050. 2011.
- [120] BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; GALLAS, M. R. **MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL.** *Química nova*, vol. 32, n. 7. p. 1926–1933. 2009.
- [121] SHANNON, R. D. **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.** *Acta Crystallographica*, vol. A32. p. 751–767. 1976.
- [122] SIMONOV, M. . *et al.* **Localization of hydrogen atoms in crystal structure of Ba[B(OH)₄]₂·H₂O.** *Kristallografiya*, vol. 34 (5), n. 16. p. 1292–1294. 1989.
- [123] CHEN, L. *et al.* **Densification, microstructure and optical properties of YAG transparent ceramics prepared by dry-pressing and gelcasting.** *Optical Materials*, vol. 121, n. July. 2021.
- [124] OWOSANI, T. A. *et al.* **YAG thermal barrier coatings deposited by suspension and solution precursor thermal spray.** *Ceramics International*, vol. 47, n. 17. p. 23803–23813. 2021.
- [125] KOSYANOV, D. Y. *et al.* **Fabrication of highly-doped Nd³⁺:YAG transparent ceramics by reactive SPS.** *Ceramics International*, vol. 44, n. 18. p. 23145–23149. 2018.
- [126] YANG, H.; LEE, D. K.; KIM, Y. S. **Spectral variations of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, n. 2–3. p. 665–669. 2009.
- [127] NASCIMENTO, P. A. M. *et al.* **Effects of X-ray irradiation on the luminescent properties of Eu-doped LiSrPO₄ phosphors produced using the sol-gel method with glucose.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 113. p. 26–30. 2018.
- [128] QUE, M. *et al.* **Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG:Ce³⁺ phosphor by co-precipitation method.** *Journal of Rare Earths*, vol. 35, n. 3. p. 217–222. 2017.
- [129] PUGINA, R. S. *et al.* **Nd³⁺:YAG microspheres powders prepared by spray pyrolysis: Synthesis, characterization and random laser application.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 269, n. May.

2021.

- [130] LI, M. *et al.* **Low temperature molten salt synthesis of YAG: Ce spherical powder and its thermally stable luminescent properties after post-annealing treatment.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 44, p. 101–107. 2016.
- [131] KOLESNIKOV, I. e. *et al.* **Eu³⁺ concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu³⁺ nanoparticles.** *Optical Materials*, vol. 37, p. 306–310. 2014.
- [132] MARCOS, M. V.; PASCHOAL, C. W. A. **Radioluminescence enhancement in Eu³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ phosphors by Ga substitution.** *Optical Materials*, vol. 46, n. 3, p. 530–535. 2015.
- [133] DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. **Vegard's "law."** *BRIEF REPORTS*, vol. 43, n. 6, p. 3161–3164. 1991.
- [134] SONG, Z. *et al.* **Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction.** *Journal of Crystal Growth*, vol. 365, p. 24–28. 2013.
- [135] BORUC, Z. *et al.* **Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 532, p. 92–97. 2012.
- [136] BAJAJ, N. S.; PALAN, C. B.; OMANWAR, S. K. **Low Temperature Synthesis and Improvement in Optical Properties of MgO: Tb³⁺.** *International Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 3, n. 2, p. 167–174. 2015.
- [137] LI, M. *et al.* **Tunable Luminescence in Sr₂MgSi₂O₇:Tb³⁺,Eu³⁺ Phosphors Based on Energy Transfer.** *Materials*, vol. 10, n. 207, p. 1–11. 2017.
- [138] SANTOS, J. C. A. *et al.* **Laser sintering and photoluminescence study of Tb doped yttrium aluminum garnet ceramics.** *Ceramics International*, vol. 45, n. 3, p. 3797–3802. 2018.
- [139] OREKHOVA, K.; TOMALA, R.; ZAMORYANSKAYA, M. **The study of composition, structure and cathodoluminescent features of YAG:Eu³⁺ nanoceramics. Excitation capture efficiency of Eu³⁺ energy levels.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 858, n. 157731, p. 157731. Mar. 2021.
- [140] BORLAF, M. *et al.* **Strong photoluminescence emission at low dopant amount in YAG:Ce and YAG:Eu phosphors.** *Materials Research Bulletin*, vol. 100, n. August 2017, p. 413–419. 2018.
- [141] SIQUEIRA, K. P. F. *et al.* **Influence of crystalline structure on the luminescence properties of terbium orthotantalates.** *Journal of Luminescence*, vol. 138, p. 133–137. 2013.
- [142] LIANG, P.; LIU, J. W.; LIU, Z. H. **Controllable hydrothermal synthesis of Eu³⁺/Tb³⁺/Dy³⁺ activated**

- Zn₈[(BO₃)₃O₂(OH)₃] micro/nanostructured phosphors: Energy transfer and tunable emissions.** *RSC Advances*, vol. 6, n. 92. p. 89113–89123. 2016.
- [143] UPASANI, M. **Synthesis of Y₃Al₅O₁₂:Tb & Y₃Al₅O₁₂:Tb,Si phosphor by combustion synthesis: Comparative investigations on the structural and spectral properties.** *Optical Materials*, vol. 64. p. 70–74. 2017.
- [144] DUAN, C. *et al.* **Preparation, Characterization, and Photoluminescence Properties of Tb³⁺, Ce³⁺, and Ce³⁺/Tb³⁺ -Activated RE₂Si₄N₆C (RE = Lu, Y, and Gd) Phosphors.** *Chemistry of Materials*, vol. 23, n. 7. p. 1851–1861. 2011.
- [145] SUN, L. *et al.* **Highly efficient Ce³⁺→Tb³⁺ energy transfer induced bright narrowband green emissions from garnet-type Ca₂YZr₂(AlO₄)₃:Ce³⁺,Tb³⁺ phosphors for white LEDs with high color rendering index.** *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 9. p. 7950–7957. 2019.
- [146] LAKSHMINARAYANA, G.; WONDRACZEK, L. **Photoluminescence and energy transfer in Tb³⁺/Mn²⁺ co-doped ZnAl₂O₄ glass ceramics.** *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, n. 8. p. 1931–1938. 1 Aug. 2011.
- [147] WANG, S. *et al.* **Highly efficient near-UV-excitable Ca₂YHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺,Tb³⁺ green-emitting garnet phosphors with potential application in high color rendering warm-white LEDs.** *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, n. 13. p. 4408–4420. 2020.
- [148] NYALOSASO, J. *et al.* **Enhancement of light extraction in Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺ thin films through nanopatterning.** *Chemical Engineering Science*, vol. 213. p. 115416. 2020.
- [149] ZHANG, X. *et al.* **Insight into temperature-dependent photoluminescence of LaOBr: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphor as a ratiometric and colorimetric luminescent thermometer.** *Dyes and Pigments*, vol. 145. p. 476–485. 1 Oct. 2017.
- [150] XUE, X. *et al.* **Upconversion emissions from high energy levels of Tb³⁺ under near-infrared laser excitation at 976 nm.** *Optical Materials Express*, vol. 5, n. 12. p. 2768. 2015.
- [151] BÜNZLI, J. C. G. **Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications**, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50, Elsevier, 2016., p. 141–176
- [152] YANG, H. K. *et al.* **Photoluminescence investigations of YAG:Eu nanocomposite powder by high-energy ball milling.** *Current Applied Physics*, vol. 9, n. 2 SUPPL. p. e86–e88. 1 Mar. 2009.
- [153] SU, Q.; LIN, J.; LI, B. **A study on the luminescence properties of Eu³⁺ and Dy³⁺ in**

- M2RE8(SiO4)6O2 (M = Mg, Ca; RE = Y, Gd, La).** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 225, n. 1–2. p. 120–123. 15 Jul. 1995.
- [154] SANTOS, J. C. A. *et al.* **Structural, microstructural, and luminescent properties of laser-sintered Eu-doped YAG ceramics.** *Optical Materials*, vol. 89. p. 334–339. 1 Mar. 2019.
- [155] BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. **Optical absorption spectra of Eu³⁺ in Y₃Ga₅O₁₂ (YGG).** *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9. p. 1637–1648. 1997.
- [156] PEREIRA, P. F. S. *et al.* **Rietveld refinement and optical properties of SrWO₄:Eu³⁺ powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method.** *Journal of Rare Earths*, vol. 33, n. 2. p. 113–128. 1 Feb. 2015.
- [157] FADLALLA, H. M. H.; TANG, C. C. **Preparation of Tb³⁺-activated Y₃Al₅O₁₂ monocrystalline nanoparticles using solution combustion technique.** *Optical Materials*, vol. 31, n. 2. p. 401–404. 1 Oct. 2008.
- [158] HRENIAK, D. *et al.* **Luminescence properties of Tb³⁺:Y₃Al₅O₁₂ nanocrystallites prepared by the sol-gel method,** in *Optical Materials*, 2004., *Optical Materials*, vol. 26, n. 2, p. 117–121
- [159] TERRA, I. A. A. *et al.* **JUDD-OFELT ANALYSIS of Tb³⁺ and UPCONVERSION STUDY in Yb³⁺–Tb³⁺ CO-DOPED CALIBO GLASSES.** *Quimica Nova*, vol. 43, n. 2. p. 188–193. 18 May 2020.
- [160] ZHAO, Z.; LI, X. **Hydrothermal synthesis and optical properties of magneto-optical Na₃FeF₆: Tb³⁺ octahedral particles.** *Materials*, vol. 13, n. 2. p. 320. 10 Jan. 2020.
- [161] GUO, K. *et al.* **Comparative study on photoluminescence of amorphous and nano-crystalline YAG:Tb phosphors prepared by a combustion method.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n. 1. p. 88–92. 1 Jan. 2012.
- [162] BORUC, Z. *et al.* **Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 532. p. 92–97. 15 Aug. 2012.
- [163] CALDIÑO, U.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. **Optical spectroscopy of zinc metaphosphate glasses activated by Ce³⁺ and Tb³⁺ ions.** *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 18, n. 13. p. 3499–3508. 5 Apr. 2006.
- [164] OREKHOVA, K.; TOMALA, R.; ZAMORYANSKAYA, M. **The study of composition, structure and cathodoluminescent features of YAG:Eu³⁺ nanoceramics. Excitation capture efficiency of Eu³⁺ energy levels.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 858. p. 157731. 25 Mar. 2021.
- [165] BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra.** *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295.

-
- p. 1–45. 2015.
- [166] BEBARS, S. *et al.* **Judd-Ofelt and laser parameters of Eu^{3+} ions doped in network restricted matrices.** *Journal of Luminescence*, vol. 192. p. 949–956. 1 Dec. 2017.
- [167] V, J.; B, Č.; N, J. **The luminescent properties of yttrium oxyapatite doped with Eu^{3+} ions.** *Science of Sintering*, vol. 46, n. 1. p. 129–134. 2014.
- [168] SHEN, Y. R. *et al.* **Laser site-selective excitation spectroscopy of Eu^{3+} - doped yttrium aluminum garnet.** *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 68, n. 1. p. 014101. 3 Jul. 2003.
- [169] UPASANI, M. **Synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu},\text{Si}$ phosphors by combustion method: Comparative investigations on the structural and spectral properties.** *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 5, n. 4. p. 344–355. 23 Dec. 2016.
- [170] G. BLASSE, A. BRIL, W. C. N. **ON THE Eu^{3+} FLUORESCENCE IN MIXED METAL OXIDES.** *J. Phyr. C&m. Solids.*, vol. 29. p. 1587–1592. 1966.
- [171] BEBARS, S. *et al.* **Judd-Ofelt and laser parameters of Eu^{3+} ions doped in network restricted matrices.** *Journal of Luminescence*, vol. 192, n. April. p. 949–956. 2017.
- [172] REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. **Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals.** *Molecular Physics*, vol. 102, n. 11- 12 SPEC. ISS. p. 1319–1330. 10 Jun. 2004.
- [173] HORA, D. A. *et al.* **X-ray excited optical luminescence of Eu -doped YAG nanophosphors produced via glucose sol-gel route.** *Ceramics International*, vol. 42, n. 8. p. 10516–10519. 2016.
- [174] PEREIRA, P. F. S. *et al.* **Rietveld refinement and optical properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method.** *Journal of Rare Earths*, vol. 33, n. 2. p. 113–128. 2015.
- [175] ZHENG, S. Y. *et al.* **Correlation among photoluminescence and the electronic and atomic structures of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{xEu}^{3+}$ phosphors: X-ray absorption and emission studies.** *Scientific Reports*, vol. 10, n. 1. p. 12725. 2020.
- [176] LOWTHER, J. E. **Spectroscopic transition probabilities of rare earth ions.** *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 7, n. 23. p. 4393–4402. 1974.
- [177] SKAUDZIUS, R. *et al.* **Dependence of the $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_4$ transitions of Eu^{3+} on the local environment in phosphates and garnets.** *Journal of Luminescence*, vol. 147. p. 290–294. 1 Mar. 2014.

- [178] MAŁCZKA, M. *et al.* **Low-temperature synthesis, phonon and luminescence properties of Eu doped Y3Al5O12 (YAG) nanopowders.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 143, n. 3. p. 1039–1047. 14 Feb. 2014.
- [179] MCLAREN, K. **Newton's indigo.** *Color Research & Application*, vol. 10, n. 4. p. 225–229. 1985.
- [180] WANG, D. *et al.* **Preparation and photoluminescence of Tm³⁺/Eu²⁺/Eu³⁺ tri-doped fluorosilicate glass ceramics for warm WLED.** *Optical Materials*, vol. 118. p. 111253. 1 Aug. 2021.
- [181] ALI, H. *et al.* **White light emission from Sm-doped YAG ceramic controlled by the excitation wavelengths.** *Optics and Laser Technology*, vol. 142. p. 107223. 1 Oct. 2021.
- [182] SAMBASIVA RAO, T. *et al.* **Optical properties and energy transfer probing for white light emission in Ce³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ tri-doped barium gallium borosilicate glasses.** *Optical Materials*, vol. 120. p. 111412. 1 Oct. 2021.
- [183] VAN DER WEG, W. F.; POPMA, T. J. A.; VINK, A. T. **Concentration dependence of UV and electron-excited Tb³⁺ luminescence in Y3Al5O12.** *Journal of Applied Physics*, vol. 57, n. 12. p. 5450–5456. 15 Jun. 1985.
- [184] LI, J. *et al.* **Photoluminescence properties of phosphors based on Lu³⁺-stabilized Gd3Al5O12:Tb³⁺/Ce³⁺ garnet solid solutions.** *Optical Materials*, vol. 62. p. 328–334. 1 Dec. 2016.
- [185] POTDEVIN, A. *et al.* **Sol-gel based YAG: Tb³⁺ or Eu³⁺ phosphors for application in lighting sources,** in *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005., *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n. 17, p. 3251–3260
- [186] BOUREMANI, A. *et al.* **Modeling of thermoluminescence in SrY2O4:Eu³⁺ and their concentration quenching effect.** *Optik*, vol. 232. p. 166607. 1 Apr. 2021.
- [187] HAN, B. *et al.* **Investigation on the concentration quenching and energy transfer of red-light-emitting phosphor Y2MoO6:Eu³⁺.** *Journal of Luminescence*, vol. 149. p. 150–154. 1 May 2014.
- [188] LI, J.; LIU, X.; LIU, Y. **Luminescence investigation of a novel red-emitting Sr3NaSbO6:Eu³⁺ phosphor.** *Optik*, vol. 242. p. 166809. 1 Sep. 2021.
- [189] CHEN, J. *et al.* **Cation substitution of K(Ca, M)Gd(PO4)2 (M = Sr, Ba) phosphors with tunable spectra and enhanced thermal stability.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, n. 20. p. 15168–15177. 2017.
- [190] LIU, J. *et al.* **Effect of Synthesis Temperature on the Crystalline Structures and Photoluminescence Properties of the Green-light Ca1.975Eu0.025MgSi2O7 Phosphors.** *Crystal Growth and Design*, vol.

20, n. 5. p. 3154–3162. 6 May 2020.

- [191] BOHREN, C. F.; CLOTHIAUX, E. E. **Radiometry and Photometry: What you Get and What you See**, in *Fundamentals of Atmospheric Radiation, Fundamentals of Atmospheric Radiation*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008., p. 185–239
- [192] JIANG, Z. *et al.* **Luminescence and energy transfer of single-phase and color-tunable $\text{Ca}_2\text{Y}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} phosphor for white light-emitting diodes.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650. p. 598–603. 25 Nov. 2015.
- [193] DE PABLOS-MARTÍN, A. *et al.* **Eu^{3+} -doped $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ glass-ceramic powder incorporated in sintered porous glass: Structural and optical characterization.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 488, n. November 2017. p. 44–51. 2018.
- [194] CARVALHO, I. da S. *et al.* **The effect of different chelating agent on the lattice stabilization , structural and luminescent properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors.** *Optical Materials*, vol. 98, n. September. p. 109449. 2019.
- [195] REZENDE, M. V. D. S. *et al.* **Mechanism of X-ray excited optical luminescence (XEOL) in europium doped BaAl_2O_4 phosphor.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n. 26. p. 17646–17654. 2016.
- [196] NASCIMENTO, P. A. M. *et al.* **Effects of Li addition on the luminescent properties of $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ excited with X-ray and ultraviolet radiation.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 836. p. 155388. 2020.
- [197] WILLIAM J. MINISCALCO **Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses**, in *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded*, 2nd ed., *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded*, M. J. F. Digonnet, Ed. CRC Press, 2001., p. 113
- [198] PAKARI, O. V. *et al.* **The effect of shallow and deep traps on the determination of thermal quenching using pulsed optically stimulated luminescence: The case of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$.** *Journal of Luminescence*, vol. 248. p. 118982. 1 Aug. 2022.
- [199] JU, G. *et al.* **Concentration quenching of persistent luminescence.** *Physica B: Condensed Matter*, vol. 415. p. 1–4. 15 Apr. 2013.
- [200] NIU, X.; XU, J.; ZHANG, Y. **The spectroscopic properties of Dy^{3+} and Eu^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) phosphors for white LED.** *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, n. 3. p. 209–214. 1 Jun. 2015.
- [201] UPASANI, M. **Synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ & $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb},\text{Si}$ phosphor by combustion synthesis:**

- Comparative investigations on the structural and spectral properties.** *Optical Materials*, vol. 64. p. 70–74. 1 Feb. 2017.
- [202] SENYSHYN, A.; VASYLECHKO, L. **Low temperature crystal structure behaviour of complex yttrium aluminium oxides YAlO₃ and Y₃Al₅O₁₂.** *Acta Physica Polonica A*, vol. 124, n. 2. p. 329–335. 2013.
- [203] BOUKERIKI, A.; GUERBOUS, L.; BRIHI, N. **Ce-doped YAG phosphors prepared via sol – gel method : Effect of some modular parameters.** *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, vol. 614. p. 383–388. 2014.
- [204] ZHOU, Y. H. *et al.* **Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis.** *Materials Research Bulletin*, vol. 38, n. 8. p. 1289–1299. 2003.
- [205] YANG, H. K. *et al.* **Photoluminescence investigations of YAG:Eu nanocomposite powder by high-energy ball milling.** *Current Applied Physics*, vol. 9, n. 2 SUPPL. p. e86–e88. 2009.
- [206] CASALI, G. P. *et al.* **Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio.** *Cerâmica*, vol. 60. p. 371–378. 2014.
- [207] JUNG, K. Y.; LEE, C. H.; KANG, Y. C. **Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of Y₂O₃:Eu phosphor prepared by spray pyrolysis.** *Materials Letters*, vol. 59, n. 19–20. p. 2451–2456. 2005.
- [208] GUPTA, S. K. *et al.* **Multifunctional pure and Eu³⁺ doped β -Ag₂MoO₄: photoluminescence, energy transfer dynamics and defect induced properties.** *Dalton Trans.*, vol. 44, n. 44. p. 19097–19110. 2015.
- [209] NIU, X.; XU, J.; ZHANG, Y. **The spectroscopic properties of Dy³⁺ and Eu³⁺ co-doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) phosphors for white LED.** *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, n. 3. p. 209–214. 2015.
- [210] SU, Q.; LIN, J.; LI, B. **A study on the luminescence properties of Eu³⁺ and Dy³⁺ M₂RE₈(SiO₄)₆₀₂ (M = Mg, Ca; RE = Y, Gd, La).** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 225. p. 120–123. 1995.
- [211] SANTOS, J. C. A. dos *et al.* **Radioluminescence emission of YAG : RE laser-sintered ceramics.** *Materials Letters*, vol. 160. p. 456–458. 2015.
- [212] TOUS, J. *et al.* **High-resolution application of YAG : Ce and LuAG : Ce imaging detectors with a CCD X-ray camera.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A*, vol. 591. p. 264–267. 2008.
- [213] WITKIEWICZ-LUKASZEK, S. *et al.* **LPE Growth of Composite Thermoluminescent Detectors**

Based on the Lu₃–xGdxAl₅O₁₂:Ce Single Crystalline Films and YAG:Ce Crystals. *MDPI - Crystals*, vol. 10, p. 189. 2020.

- [214] **Bases de estruturas cristalinas.** 2022. [Online]. Disponível em: <<http://bdec.dotlib.com.br/cliente/login>>. Acessado em: 12-May-2022.
- [215] MARTINS, T. S.; ISOLANI, paulo C. **TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS.** *Química nova*, vol. 28, n. 1. p. 111–117. 2005.
- [216] RUSSELL, H. ~N.; SAUNDERS, F. ~A. **New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths.** *Astrophysical Journal*, vol. 61, p. 38. 1925.
- [217] SOUZA, A. S.; COUTO DOS SANTOS, M. A. **The J-mixing effect in Ln³⁺ ions crystal field levels.** *Chemical Physics Letters*, vol. 521, p. 138–141. 10 Jan. 2012.