



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

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+})

Wellisson Santos Silveira

São Cristóvão – SE

2018

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+})

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

**São Cristóvão – SE
2018**

WELLISSON SANTOS SILVEIRA

**Efeito do Co-dopante e da glicose nas propriedades estruturais e
ópticas do YAG dopado com íons terras raras**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. MARCOS VINICIUS DOS SANTOS REZENDE
Universidade Federal de Sergipe - UFS

Prof. Dr. JERRE CRISTIANO ALVES DOS SANTOS
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB

Prof. Dr. VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO
Universidade Federal de Sergipe - UFS

**São Cristóvão – SE
2018**

Dedico este trabalho com amor e carinho aos meus pais, que sempre acreditaram no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar ao meu lado, nas horas mais frias e nas mais calorosas, e por sempre escutar os meus pedidos, provando que tudo é possível.

Mais um objetivo foi alcançado! Por trás de um triunfo individual existe uma grande equipe, quero agradecer de coração a todas as pessoas que me ajudaram a conseguir vivenciar este momento, em especial:

Ao professor Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende, pela confiança, amizade, apoio e, acima de tudo, pela orientação e paciência. Muito obrigado professor pelas palavras de motivação e por todos os ensinamentos.

Aos meus pais, por sempre me mostrar o melhor caminho na vida. Minha mãe Maria, essa mulher lutadora e incansável que sempre esteve ao meu lado, nos momentos de tristeza e de alegria. Atribuo todo o meu sucesso nesta vida a senhora, que a todo tempo acreditou em mim e não mediu esforços para que eu chegasse até aqui. Sem a senhora, nada disso seria possível. Meu pai Jairton, por sempre incentivar e pelas orações nos momentos mais difíceis. Sei que posso contar sempre com o senhor. Obrigado por vocês terem me ensinado os princípios de honestidade e caráter.

Aos meus irmãos Wádson, Aryel e Welvys, pela paciência que tiveram comigo e por me suportar nos dias de desânimo e estresse. Obrigado pelo carinho, amo vocês.

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

A toda a minha família no grande Capunga e Mocambo. Muito obrigado principalmente pelos momentos de conversas, alegrias e descontrações.

Ao meu amigo, da graduação para a vida, Marcos Paulo da cidade de Malhador.

Aos amigos Adriano, Samuel e Vaininho, da bela cidade de Moita Bonita, e Erikles de Mocambo. Obrigado pelos conselhos e momentos de diversão.

Ao pessoal do grupo de pesquisa GPMAT, em Itabaiana. Muito obrigado pelas conversas e ajuda sempre que precisei, Carla, Cristiane, Erilaine, Edielma, Samuel Gomes, Jonathas e os professores Dr. Cristiano e Dr. Gerivaldo.

Aos amigos da famosa Marmita, Jorge, Douglas e Rodrigo, pelas resenhas e amizade.

A todos os amigos do mestrado por todo suporte, em especial a Jailsson, ao grande Irajan, diretamente da cidade de Itabaianinha e ao grande Leo, diretamente da cidade de Marabá para todo Brasil.

Ao amigo Ariosvaldo, por sempre ter me ajudado com os refinamentos e outras dúvidas.

A amiga Maria Helena (UFSCar), pelas boas conversas de motivação e brincadeiras.

Ao Núcleo de Pós - Graduação em Física da UFS (NPGFI) e todos os professores que o compõem, que contribuíram de forma direta e indiretamente para a minha formação profissional.

A Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Enfim, são muitas pessoas as quais eu queria colocar o nome aqui, como uma forma de agradecimento especial... Então, quero deixar a minha enorme gratidão a todos (também aos que não citei), que mesmo de fora, sempre me quiseram bem, me apoiaram nos bons e maus momentos, torceu por mim e por esse momento. Meu muito obrigado a todos vocês!

O impossível é só questão de opinião.

Charlie Brown

RESUMO

Neste trabalho foram investigados os efeitos provocados, em razão das concentrações de glicose e do co-dopante, nas propriedades estruturais e ópticas do composto $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), dopado com terra rara (TR). Para isso, foram produzidas amostras de YAG, em pó, dopadas com os íons Eu^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+} (YAG:Eu³⁺, YAG:Ce³⁺ e YAG:Tb³⁺), variando a concentração de glicose, com a finalidade de estudar o efeito da glicose nesses compostos. Também foram produzidas amostras YAG dopadas com Eu^{3+} e co-dopadas com várias concentrações de Sr^{2+} (YAG:Eu³⁺,Sr²⁺), mantendo-se fixa a quantidade de glicose, com o propósito de investigar o papel do co-dopante nesse material. Para produzir as amostras foi utilizado o método sol-gel modificado. A caracterização estrutural foi feita através técnica de difração de raios X (DRX) e a caracterização óptica por meio de medidas de fotoluminescência (FL). Os resultados de DRX mostraram que o método utilizado foi bastante eficiente para a obtenção dos compostos desejados com fase única. Por meio do refinamento *Rietveld* e da equação de *Scherrer* o tamanho dos cristalitos foi estimado, apresentando valores nanométricos. Para os compostos YAG:Eu³⁺, o tamanho do cristalito não foi influenciado pela concentração de glicose, mas para os YAG:Ce³⁺ e YAG:Tb³⁺ a mudança na concentração de glicose alterou o tamanho do cristalito. Já as amostras YAG:Eu³⁺,Sr²⁺, o tamanho do cristalito mudou em razão da quantidade do co-dopante. Nos espectros de excitação de FL dos compostos YAG:Eu³⁺ e YAG:Eu³⁺,Sr²⁺ foi observado uma intensa banda larga em torno de 220 nm, atribuída a interação entre o Eu^{3+} e o O^{2-} , conhecida como banda de transferência de carga. Já os espectros de excitação dos YAG:Ce³⁺ e YAG:Tb³⁺ exibiram bandas centradas em 451 nm e 273 nm, respectivamente, que são atribuídas a transições $4f \rightarrow 5d$ de cada dopante. Os espectros de emissão dos YAG:Eu³⁺ e YAG:Eu³⁺,Sr²⁺ exibiram a banda mais intensa em torno de 592 nm, que é atribuída a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Para o YAG:Ce³⁺, os espectros de emissão apresentaram uma banda larga e intensa em torno de 525 nm, que é atribuída a sobreposição de duas transições característica do íon Ce^{3+} . Já os espectros de emissão do YAG:Tb³⁺ exibiram bandas intensas, típicas do íon, em duas regiões: na região do azul e do verde. O pico mais intenso está localizado na região do azul, em torno 385 nm, atribuído a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$. Foi observado que, a variação da concentração de glicose modificou os espectros de FT de todas as amostras YAG:TR³⁺, como também a concentração de Sr^{2+} alterou os espectros das YAG:Eu³⁺,Sr²⁺.

Palavras-chave: $Y_3Al_5O_{12}$. Sol-gel. Luminescência.

ABSTRACT

In this work, the effects caused by the glucose and of co-dopant concentrations on the structural and optical properties of the rare earth doped (TR) compound $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) were investigated. To do this, were produced YAG samples, powdered, were doped with the Eu^{3+} , Ce^{3+} and Tb^{3+} ions (YAG: Eu^{3+} , YAG: Ce^{3+} and YAG: Tb^{3+}), varying the glucose concentration, in order to study the effect of glucose in these compounds. Eu^{3+} doped samples were also produced and co-doped with various concentrations of Sr^{2+} (YAG: Eu^{3+}, Sr^{2+}), while maintaining the amount of glucose fixed, in order to investigate the role of the co-dopant in this material. To produce the samples was used the modified sol-gel method. The structural characterization was done by of X-ray diffraction technique (XRD) and the optical characterization by means of photoluminescence (FL) measurements. The XRD results showed that the method used was quite efficient for obtaining the compounds desired single phase. By means of the *Rietveld* refinement and the *Scherrer* equation the size of the crystallites was estimated, presenting nanometric values. For the YAG: Eu^{3+} compounds, the size of the crystallite was not influenced by the glucose concentration, but for the YAG: Ce^{3+} and YAG: Tb^{3+} the change in glucose concentration altered the size of the crystallite. On the YAG: Eu^{3+}, Sr^{2+} samples, the crystallite size changed due to the amount of the co-dopant. In the FL excitation spectra of the YAG: Eu^{3+} and YAG: Eu^{3+}, Sr^{2+} compounds was observed an intense broadband around 220 nm, attributed to the interaction between Eu^{3+} and O^{2-} , known as charge transfer band. already the spectra of excitation YAG: Ce^{3+} and YAG: Tb^{3+} exhibited bands centered at 451 nm and 273 nm, respectively, which are attributed to transitions $4f \rightarrow 5d$ of each dopant. The emission spectra of the YAG: Eu^{3+} and YAG: Eu^{3+}, Sr^{2+} exhibited the most intense band around 592 nm, which is attributed to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transition. For the YAG: Ce^{3+} , the emission spectra presented a wide and intense band around 525 nm, which is attributed to the overlap of two transitions characteristic of the Ce^{3+} ion. On the other hand, YAG: Tb^{3+} emission spectra exhibited intense bands, typical of the ion, in two regions: in the region of the blue and of the green. The most intense peak is located in the blue region, around 385 nm, assigned the ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ transition. Was observed that the variation of the glucose concentration modified the FT spectra of all the YAG:TR $^{3+}$ samples, as well as the Sr^{2+} concentration altered the spectra of the YAG: Eu^{3+}, Sr^{2+} .

Key words: $Y_3Al_5O_{12}$. Sol-gel. Luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Configurações possíveis das células unitárias das 14 redes de Bravais [34].....	8
Figura 2.2: Defeitos pontuais em um cristal puro composto de átomos representados por M e X. Adaptado [37].	10
Figura 2.3: Espectro de raios X contínuo e característico, adaptado [31].....	13
Figura 2.4: Esquema da difração de raios X, segundo Bragg. Adaptada [36].	15
Figura 2.5: Trabalhos publicados nos últimos anos utilizando o método sol-gel.	23
Figura 2.6: Princípio do processo sol-gel, compreendendo a agregação, formação das cadeias poliméricas e a gelatinização. Adaptada de [61].	24
Figura 2.7: Estrutura molecular da glicose. Adaptada de [63].....	25
Figura 2.8: Curvas das funções de distribuição radial para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s, segundo a teoria de Hartree-Fock para o íon de gadolínio. A inserção da imagem mostra esquematicamente que o orbital 4f está dentro dos níveis de 6s, 5p e 5s. Adaptada de [73].....	29
Figura 2.9: Diagrama de Jablonski e o processo de luminescência. Adaptada de [75].	31
Figura 2.10: Emissão de radiação luminosa para os dois processos de fosforescência e fluorescência. Adaptada de [76].	32
Figura 2.11: (a) Diagrama esquemático dos processos que ocorrem durante a fotoluminescência após a excitação com fótons de frequência ν_{exc} e (b) densidade de estados e ocupação de nível para os elétrons e buracos após a excitação óptica. Adaptada de [79].....	34
Figura 2.12: Estrutura da célula unitária do YAG, obtida através do programa VESTA [84].	36
Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese de todas as amostras de YAG, utilizando os reagentes apresentados na Tabela 3.1.	43
Figura 3.2: Esquemática da sequência esquemática dos procedimentos aplicados na produção do YAG por meio do método SG modificado.	44
Figura 3.3: Difratorômetro utilizado em todas as medidas. A – Raio de giro do goniômetro, movendo -se apenas da metade para cima desse círculo; B – tubo de raios X; C – porta amostras; D – detector dos raios X difratados.....	45

Figura 3.4: Sequência básica da utilização do programa FullProf para a realização do refinamento Rietveld.	47
Figura 3.5: Espectrofluorímetro utilizado para realização das medidas de fotoluminescência.	49
Figura 4.1: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C durante 2h.	51
Figura 4.2: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em 1000 °C durante 2h.	52
Figura 4.3: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2h.	52
Figura 4.4: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} , calcinadas em 1100 °C durante 2 horas.....	54
Figura 4.5: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} , calcinadas em 1000 °C durante 2 horas.....	54
Figura 4.6: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.....	55
Figura 4.7: Histograma da relação entre o tamanho do cristalito e a concentração de glicose para as amostras de YAG: Eu^{3+} , calcinadas em temperaturas de 1100, 1000 e 900 °C, durante 2 horas.	59
Figura 4.8: Espectro de excitação para as amostras de YAG dopadas com európio, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C durante 2 horas, monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$	61
Figura 4.9: Espectro de excitação para as amostras de YAG dopadas com európio, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1000 °C durante 2 horas, monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$	61
Figura 4.10: Espectro de excitação para as amostras de YAG dopadas com európio, variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$	62
Figura 4.11: Espectro de emissão para as amostras de YAG: Eu^{3+} , variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 220 \text{ nm}$	63

Figura 4.12: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 1000 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm.....	63
Figura 4.13: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm.....	64
Figura 4.14: Valores do fator antissimétrico para as amostras YAG:Eu ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C (curva preta), 1000 C (curva vermelha), em 900 °C (curva verde).....	66
Figura 4.15: Valores das intensidades emitidas, $\lambda_{ems} = 592$ nm, referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras dopadas com Eu ³⁺ , em diferentes temperaturas e variando a concentração de glicose.	67
Figura 4.16: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Ce ³⁺ variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2h.	68
Figura 4.17: Padrões de DRX observado, calculado e a diferença entre eles para as amostras de YAG dopadas com Ce ³⁺ , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.	69
Figura 4.18: Espectro de excitação para as amostras de YAG:Ce ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram monitoradas para $\lambda_{ems} = 525$ nm.....	73
Figura 4.19: Diagrama de configuração das transições do íon de Ce ³⁺ no hospedeiro YAG.	74
Figura 4.20: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Ce ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, excitadas em $\lambda_{exc} = 451$ nm.....	75
Figura 4.21: Deconvolução gaussiana da curva de emissão mais intensa da amostra YAG:Ce ³⁺	76
Figura 4.22: Intensidade e posição dos picos emissão em função da proporção molar de glicose.	77
Figura 4.23: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Tb ³⁺ variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2h.	78
Figura 4.24: Padrões de DRX observado, calculado e a diferença entre eles para as amostras de YAG dopadas com Tb ³⁺ , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.	79
Figura 4.25: Espectro de excitação para as amostras de YAG:Tb ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram monitoradas para $\lambda_{ems} = 544$ nm.....	82

Figura 4.26: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Tb ³⁺ , variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram excitadas em $\lambda_{exc} = 273$ nm.	84
Figura 4.27: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu ³⁺ e co-dopadas com Sr ²⁺ . A concentração de glicose foi mantida fixa e as amostras foram calcinadas em 900 °C durante 2h.	86
Figura 4.28: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu ³⁺ e co-dopadas com Sr ²⁺ , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.	87
Figura 4.29: Espectro de excitação para as amostras de YAG:Eu ³⁺ , variando a concentração do co-dopante estrôncio e com uma proporção molar de glicose 2,0, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram monitoradas para $\lambda_{ems} = 592$ nm.	90
Figura 4.30: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu ³⁺ , variando a concentração do co-dopante, mantendo fixa a de glicose e calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm.	92
Figura 4.31: Valores do fator antissimétrico para as amostras YAG:Eu ³⁺ co-dopadas com diferentes concentrações de Sr ²⁺ , calcinadas em 900 °C.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades básicas dos principais estados da matéria. Adaptada de [31].	6
Tabela 2.2: Detalhes dos sistemas cristalinos e redes de Bravais. Adaptada de [34].	7
Tabela 2.3: Uma sugestão de sequência de parâmetros refináveis.	19
Tabela 2.4: Configuração eletrônica dos elementos TR's e de alguns íons mais comuns. Adaptado das referências [69, 73].	28
Tabela 3.1: Detalhamento dos reagentes empregados no processo químico de produção das amostras de YAG dopadas e co-dopadas.	41
Tabela 3.2: Detalhamento dos parâmetros utilizados no espectrofluorímetro para a realização das medidas de fotoluminescência. das amostras de $Y_3Al_5O_{12}$ dopadas com európio, cério, térbio e co-dopadas com estrôncio.	48
Tabela 4.1: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento Rietveld, para as amostras YAG:Eu ³⁺ , calcinadas à 1100 °C por 2 horas.	56
Tabela 4.2: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento Rietveld, para as amostras YAG:Eu ³⁺ , calcinadas à 1000 °C por 2 horas.	56
Tabela 4.3: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento Rietveld, para as amostras YAG:Eu ³⁺ , calcinadas à 900 °C por 2 horas.	56
Tabela 4.4: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de Scherrer, para as amostras YAG:Eu ³⁺ .	58
Tabela 4.5: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento Rietveld, para as amostras, dopadas com cério, calcinadas à 900 °C por 2 horas.	70
Tabela 4.6: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de Scherrer para as amostras YAG:Ce ³⁺ , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.	71
Tabela 4.7: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento Rietveld, para as amostras dopadas com térbio, calcinadas à 900 °C por 2 horas.	80
Tabela 4.8: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de Scherrer para as amostras YAG:Tb ³⁺ , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.	81
Tabela 4.9: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento Rietveld, para as amostras YAG:Eu ³⁺ co-dopadas com Sr ²⁺ , calcinadas à 900 °C por 2 horas.	88
Tabela 4.10: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de Scherrer para as amostras YAG:Eu ³⁺ co-dopadas com Sr ²⁺ .	89

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Com intuito de facilitar o que foi estudado, este trabalho está dividido em 5 capítulos. No capítulo 1, o qual está dedicado para uma breve introdução deste trabalho, realizou-se uma contextualização sobre o composto a ser estudado e suas propriedades ópticas. Além disso, foram mostradas as suas principais aplicações no meio científico, bem como na tecnologia.

No capítulo 2 será apresentada a fundamentação teórica, na qual é abordada uma revisão bibliográfica, descrevendo sobre as principais técnicas de caracterização e fundamentos importantes que foram empregados para a obtenção e compreensão dos resultados desse trabalho. Além disso, serão apresentados alguns métodos de produção, como também as principais características físicas e químicas do YAG, seguidas de suas principais aplicações.

O capítulo 3 está focado nos procedimentos básicos e nas metodologias empregadas no processo de síntese e de obtenção dos resultados de caracterização estrutural e óptica do material em estudo. É nessa parte que serão apresentados os parâmetros aplicados e os detalhes técnicos dos equipamentos que foram utilizados para caracterizar os compostos produzidos.

No capítulo 4 serão mostrados e discutidos todos os resultados obtidos neste trabalho, com o propósito de explicitar e estudar os fenômenos físicos envolvidos em tais resultados, bem como justificar, através de modelos físicos vigentes e que estão presentes na literatura, os efeitos estruturais e ópticas que o material exibiu.

O capítulo 5 está destinado para as considerações finais, com base nos objetivos propostos e nos resultados alcançados neste trabalho. Além disso, também serão apresentadas as perspectivas de continuidade de alguns estudos de complementação e sugestões para novos trabalhos.

Por fim, na última parte serão apresentadas as referências utilizadas como alicerce para o estudo desse trabalho, relacionadas a obras e livros-texto, trabalhos publicados em periódicos e páginas da web, que foram consultadas no decorrer do desenvolvimento desta pesquisa.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIV
ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	XIV
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO & OBJETIVOS	1
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	3
1.2.1 - Objetivos gerais.....	3
1.2.2 - Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 2	6
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1 - MATERIAIS CRISTALINOS	6
2.1.1 - Defeitos em Materiais Cristalinos	9
2.2 - OS RAIOS X.....	11
2.2.1 - Difração de raios X	13
2.2.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	16
2.2.3 - Cálculo do tamanho do cristalito.....	20
2.3 - SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL (SG)	22
2.4 - TERRAS RARAS	26

2.5 - LUMINESCÊNCIA	30
2.5.1 - Fotoluminescência.....	33
2.6 - O COMPOSTO YAG – <i>YTTRIUM ALUMINIUM GARNET</i>	35
CAPÍTULO 3	41
MATERIAIS E METODOLOGIAS	41
3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
3.2 - MEDIDAS DE DRX.....	44
3.3 - REFINAMENTO <i>RIETVELD</i>	46
3.4 - MEDIDAS DE FL.....	47
CAPÍTULO 4	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1 - EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NO YAG.....	50
4.1.1 - YAG dopado com Európio.....	50
4.1.1.1 - Medidas de difração e raios X (DRX)	50
4.1.1.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	53
4.1.1.3 - Tamanho do Cristalito	57
4.1.1.4 - Medidas de fotoluminescência (FL).....	59
4.1.2 - YAG dopado com Cério.....	67
4.1.2.1 - Medidas de difração de raios X (DRX)	67
4.1.2.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	69
4.1.2.3 - Tamanho do Cristalito	71
4.1.2.4 - Medidas de fotoluminescência (FT)	72
4.1.3 - YAG dopado com Térbio.....	77
4.1.3.1 - Medidas de difração de raios X (DRX)	77
4.1.3.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	78
4.1.3.3 - Tamanho do Cristalito	80
4.1.3.4 - Medidas de fotoluminescência	81
4.2 - EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DO CO-DOPANTE NO YAG	85
4.2.1 - YAG dopado com Európio.....	85
4.2.1.1 - Medidas de difração de raios X (DRX)	85
4.2.1.2 - Refinamento <i>Rietveld</i>	87
4.2.1.3 - Tamanho do Cristalito	89

4.2.1.4 - Medidas de fotoluminescência (FL)	90
CAPÍTULO 5	95
CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS	95
5.1 - CONCLUSÕES	95
5.2 - PERSPECTIVAS	96
REFERÊNCIAS	98

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nos últimos anos, os materiais luminescentes têm sido estudados extensivamente [1, 2]. Isso se deve ao amplo conjunto de aplicações tecnológicas que eles oferecem, sendo alguns conhecidos no nosso dia a dia, como os que estão presentes em lâmpadas luminescentes e em tubos de televisão [3]. Além disso, eles também podem ser aplicados em: i) equipamentos da medicina, como nos detectores em tomografia computadorizada por raios X; ii) indústrias, como em sistemas de segurança e vistoria de contêineres; iii) dispositivos científicos, amplamente utilizados na área astrofísica para detectar radiações cósmicas e em calorímetros eletromagnéticos [3, 4].

Segundo *Blasse* [4], um material luminescente é um sólido que converte alguns tipos de energia em radiação eletromagnética, normalmente na região espectral do visível. Esta radiação convertida não deve ser confundida com a radiação térmica – esta surge ao aquecer um material em uma determinada temperatura.

A palavra luminescência é originada da palavra latina *lúmen*, que significa luz, e foi empregada pela primeira vez em 1888, pelo físico alemão *Eilhardt Wiedemann*. Uma das classes de materiais em que podemos observar o fenômeno da luminescência é a dos cintiladores, estes são caracterizados por emitirem luz visível quando são atingidos por fótons de alta energia. Os cintiladores são usualmente aplicados em pesquisas de recursos, como em petróleo, física de alta energia e no campo medicinal, como em medicina nuclear, dosimetria e, principalmente, em imagens médicas [5, 6].

Em um sistema de detecção, baseado no uso de cintiladores, busca-se materiais de cintilação que satisfaçam alguns requisitos: um rendimento luminoso elevado, curto tempo de decaimento, alta transmitância, sem higroscopia e que seja de baixo custo na produção em

massa [7]. Vários materiais utilizados para esse fim não satisfazem essas exigências, como LiCaAlF_6 dopado com Európio [8] e o cintilador $\text{La}_{0,2}\text{Y}_{1,8}\text{O}_3$ [9].

Bons candidatos para aplicações como cintiladores, principalmente em recursos de imagens digitais, são os materiais óxidos com uma estrutura *garnet*¹ [10]. Nesse contexto, ganha-se destaque a estrutura *garnet* de alumínio e ítrio, o YAG - *yttrium aluminium garnet* - com fórmula estrutural $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, pelo motivo de dispor de excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, que são melhoradas quando se introduz um íon dopante (comumente terra rara) na rede hospedeira [11, 12]. O YAG possui uma estrutura cristalina cúbica e, por esse motivo, não há efeitos de birrefringência, além de apresentar características de isotropia térmica e óptica [13].

Quando é dopado com elementos terras raras (TR's) ou metais de transição, o aluminato de ítrio, YAG, exibe interessantes propriedades luminescentes, sendo um dos mais estudados atualmente para aplicação como material emissor de luz. A adição do ativador iônico Nd^{3+} , por exemplo, forma o cristal de óxido mais utilizado como meio ativo em lasers de estado sólido [14]. Além disso, ao dopar com o íon trivalente Ce^{3+} , esse material apresenta propriedades atrativas para aplicações com cintilador e diodo emissor de luz [15].

Durante anos, muitos esforços focados no aumento da intensidade de emissão dos materiais luminescentes têm sido feitos. Alguns trabalhos na literatura têm mostrado várias formas de melhorar essa intensidade de emissão dos compostos dopados, como através de diferentes rotas e modificações no processo dessas rotas, como por exemplo, a alteração do pH da solução, que pode melhorar a eficiência da emissão luminescente [16]. Uma outra maneira, frequentemente relatada é utilizando diferentes íons metálicos como co-dopantes [2, 17]. Por exemplo, no trabalho de *Kumari* e *Manam* [17], os autores relataram que a emissão luminescente vermelha do composto $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ pode ser melhorada quando esse material é co-dopado com íons divalentes Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} . Nesse contexto, com a finalidade de melhorar a eficiência luminescente e investigar os efeitos provocados pela co-dopagem nas emissões do YAG dopado com európio, foi utilizado, neste trabalho, o estrôncio como co-dopante do composto $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$, uma vez que, espera-se que esses íons divalentes possam afetar nos espectros de fotoluminescência (FL) do YAG.

¹ *Garnet* é o nome dado a uma família de materiais que possuem a mesma fórmula química geral e características físicas semelhantes, segundo o *USGS* - Serviço Geológico dos EUA. A estrutura e outras informações relativas ao YAG serão detalhadas na seção 2.6.

Poucos estudos foram realizados sobre o efeito da glicose, utilizada como agente polimerizante, sobre as propriedades estruturais e ópticas do YAG. É conhecido que a quantidade de glicose tem um papel fundamental nas soluções químicas, uma vez que sua concentração pode alterar o pH da solução, como também modificar a cinética da reação química [18]. Além disso, devido a sua estrutura molecular, a quantidade de glicose pode influenciar diretamente na dispersão homogênea dos íons, principalmente por meio dos grupos hidroxilas presentes na sua cadeia molecular. Dessa forma, no presente trabalho foi proposto uma investigação do efeito provocado pela concentração da glicose sobre as diversas propriedades do composto YAG.

Na literatura existe uma variedade de rotas físico-químicas utilizadas para produzir o YAG. Em vários trabalhos, têm-se buscado o melhor processo de síntese para este composto. Entre os processos mais utilizados estão: os métodos de crescimento de cristais, que foram utilizados durante muitos anos, como a técnica de *Czochralski* [19], o método de reação do estado sólido [20, 21], o processo glicotérmico [22], o método de co-precipitação [23–25], *Pechini* [26, 27], combustão [28], hidrotérmico [29], sol-gel [30], dentre outros.

Neste trabalho, o método utilizado para produzir as amostras foi o sol-gel modificado (SGM). Esta técnica já é bem conhecida e permite produzir o material desejado com baixos custos energéticos e temporais (obtenção rápida do material desejado). Além disso, essa técnica apresenta diversas vantagens em relação a outras técnicas, que serão apresentadas na seção 2.3, bem como o detalhamento da química e das etapas do método sol-gel. Também, no tópico 2.6 serão mostradas as propriedades e características herdadas pelo material YAG devido a cada rota utilizada em sua síntese.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivos gerais

Este trabalho está dividido em dois principais objetivos: um deles foi investigar o papel da concentração de glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG dopado com íons TR's (Eu^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+}). O outro foi verificar os efeitos provocados pela quantidade do co-

dopante nas características estruturais e luminescentes do composto YAG dopado com Eu^{3+} e co-dopado com Sr^{2+} , o qual teve sua concentração de glicose fixa.

1.2.2 - Objetivos específicos

As principais finalidades e os objetivos específicos desse trabalho estão divididas em duas partes.

Para investigar os efeitos provocados pela concentração de glicose:

- Produzir nanopós do composto YAG dopado com íons terras raras, a partir do método sol-gel modificado (SGM), utilizando a glicose como agente polimerizante em diversas concentrações;
- Estudar a influência da concentração de glicose nas propriedades estruturais e ópticas, através de medidas de difração de raios X (DRX) e de fotoluminescência (FL), respectivamente;
- Analisar a influência das propriedades estruturais nas características luminescentes desses sistemas obtidos;
- Propor modelos físicos que expliquem, baseado no conjunto de ideias presente na literatura, os fenômenos ocorridos desde a etapa de síntese até as propriedades observadas nos materiais.

Para investigar os efeitos provocados pela concentração do co-dopante:

- Produzir nanopós do composto YAG dopado com íons de Eu^{3+} e co-dopado com Sr^{2+} em diversas concentrações, a partir do método sol-gel modificado (SGM), utilizando a glicose como agente polimerizante com uma concentração fixa;

- Estudar a influência da concentração do co-dopante nas propriedades estruturais e ópticas, através de medidas de difração de raios X (DRX) e de fotoluminescência (FL), respectivamente;
- Analisar a influência das propriedades estruturais nas características e luminescentes desses sistemas obtidos;
- Propor modelos físicos que expliquem, baseado no conjunto de ideias presente na literatura, os fenômenos ocorridos desde a etapa de síntese até as propriedades observadas nos materiais.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - MATERIAIS CRISTALINOS

A fase ou estado da matéria é uma configuração que a matéria pode apresentar. Geralmente, uma substância existe em um dos três estados básicos, gasoso, líquido e sólido [31], apesar de ter sido muito falado em plasma [32] e condensado de Bose-Einstein [33] como novos estados da matéria. Ao variar a temperatura e/ou a pressão as características de um estado físico, de uma determinada substância, mudam. As diferenças mais fundamentais entre os sólidos, líquidos e gases estão simplificadas na Tabela 2.1.

Um material cristalino é um sólido¹ aonde suas partículas, sejam íons, átomos ou moléculas, estão distribuídas seguindo um padrão ordenado e repetitivo de longo alcance [34]. A repetição periódica regular de átomos no espaço é uma das propriedades mais específica de um sólido cristalino, que foi comprovada por *Laue* em 1912, por meio dos experimentos utilizando raios X, como veremos com mais detalhe na seção 2.2. Os líquidos e os gases são designados como estados que não possuem arranjo cristalino bem estabelecido, isto é, não possuem ordenamento de longo alcance [31].

Tabela 2.1: Propriedades básicas dos principais estados da matéria. Adaptada de [31].

Estado	Volume fixo	Forma fixa	Ordem	Propriedade
Gasoso	Não	Não	Não	Isotrópica
Líquido	Sim	Não	Curto alcance	Isotópica
Sólido (amorfo)	Sim	Sim	Curto alcance	Isotópica
Sólido (Cristalino)	Sim	Sim	Longo alcance	Anisotrópica

¹ Nem todos os sólidos são cristalinos ou ordenados em longo alcance, sendo esses classificados como amorfo. O vidro é um exemplo.

A estrutura de um cristal pode ser representada meramente por uma rede de pontos tridimensional, onde cada ponto representa a disposição dos átomos na estrutura cristalina. A menor parte da rede de pontos é a célula unitária, formada pelo menor agrupamento de partículas e que contém as características do cristal. Quando a célula unitária é transladada, tridimensionalmente, forma a estrutura completa, também conhecida como rede de *Bravais* [35].

A célula unitária é caracterizada, em uma forma e um tamanho, por meio dos parâmetros de rede a , b e c (chamados de eixos cristalográficos) e os ângulos α , β e γ entre as arestas que formam a célula. Na Figura 2.1 são mostrados quatorze tipos de configurações características dos sólidos, que são diferenciadas, basicamente, por esses parâmetros de rede. De forma resumida, a Tabela 2.2 apresenta alguns detalhes dos tipos de arranjos das quatorze redes.

Tabela 2.2: Detalhes dos sistemas cristalinos e redes de Bravais. Adaptada de [34].

Sistema Cristalino	Parâmetros de rede	Rede de Bravais	Símbolo da rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
		Corpo Centrado	I
		Face Centrada	F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
		Corpo Centrado	I
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	Simples	P
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simples	R
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
		Corpo Centrado	I
		Base Centrada	C
		Face Centrada	F
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Simples	P
		Base Centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simples	P

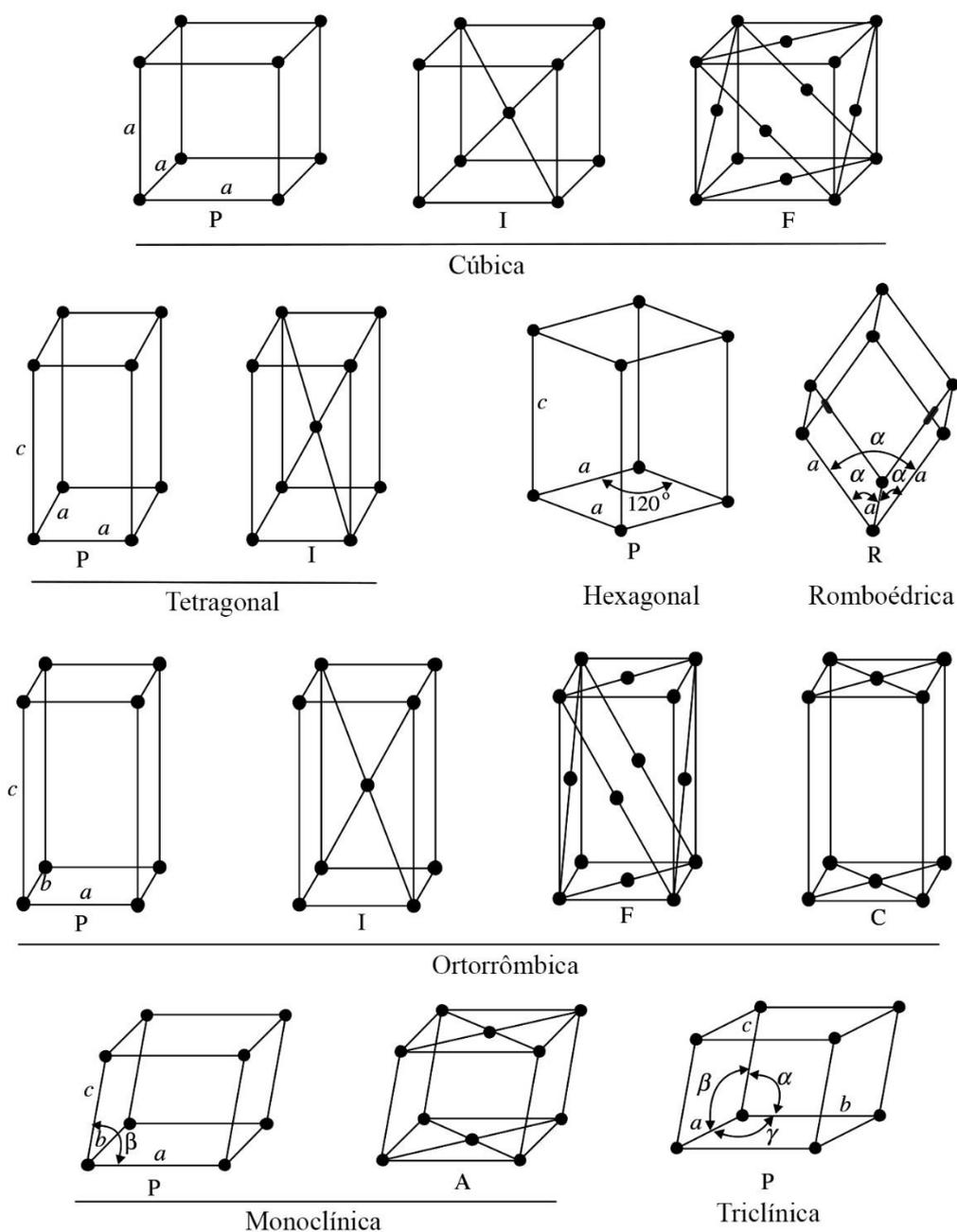


Figura 2.1: Configurações possíveis das células unitárias das 14 redes de Bravais [34].

Além disso, as redes de *Bravais* que são construídas exibem uma variedade de elementos de simetria. Uma estrutura é dita simétrica quando suas partes constituintes estão dispostas de tal forma que, quando realizadas certas operações sobre ela, leva a coincidir com ela própria [36]. As descrições das operações de simetria, tais como translação, rotação,

reflexão, etc. definem melhor a estrutura cristalina de um determinado material e formam os chamados grupos espaciais².

Em teoria, os sólidos cristalinos são infinitos e formados por uma periodicidade perfeita de partículas nas três dimensões. Mas na prática, esses sólidos são sempre finitos, independentemente do tamanho. Além disso, os cristais nunca são totalmente perfeitos, isso porque é comum encontrar defeitos que são provocados naturalmente durante o processo de cristalização ou que são gerados intencionalmente [31].

2.1.1 - Defeitos em Materiais Cristalinos

Os defeitos cristalinos desempenham um papel importante no comportamento químico e físico dos materiais. Ao longo dos anos, percebeu-se que muitas propriedades dos sólidos são controladas pelas falhas ou defeitos na estrutura. Grande parte da ciência e de suas aplicações estão baseadas na exploração dessas propriedades que os defeitos proporcionam.

Tais imperfeições podem significar uma quebra de periodicidade de uma rede perfeita, isto é, em uma região microscópica o arranjo das partículas difere radicalmente daquele esperado e que obedece a um padrão ordenado e repetitivo. Essas imperfeições nos materiais influenciam diretamente nas suas propriedades físicas e mecânicas, tais como plasticidade das ligas metálicas, condutividade de um cristal, cor, propriedades elétricas e luminescentes, entre outras [35].

Diversos defeitos podem existir em um cristal e são classificados em relação a composição química ou em relação ao tamanho da região que apresenta a imperfeição. Os defeitos que são relativos à sua dimensão podem ser categorizados como: defeitos extensos³ ou defeitos pontuais. Estes últimos são aqueles delimitados a um ponto do cristal, de dimensão nula, em que apresentam efeitos em pontos isolados da estrutura, enquanto que os defeitos mais extensos são aqueles que se estendem em pelo menos uma das dimensões [35].

² Existem 230 tipos de grupo espacial, estes também são chamados de grupo cristalográfico, ou grupo *Fedorov* [117].

³ Englobam os tipos de defeitos mais conhecidos, como os defeitos lineares, planares e volumétricos.

Ainda sobre a classificação dos defeitos, eles podem ser considerados como intrínsecos ou extrínsecos, conforme sua origem. Os intrínsecos são decorrentes das leis físicas, envolve apenas as partículas que compõem o cristal. Já os extrínsecos são decorrentes das condições de processamento da formação do cristal quanto a participação de elementos que diferem dos que constituem o sólido cristalino, isto é, geralmente nesses defeitos existe a presença de outros átomos.

Na Figura 2.2 são mostrados dois dos defeitos intrínsecos mais simples da rede cristalina, que são os intersticiais e as vacâncias. Os defeitos intersticiais são imperfeições provocadas quando alguns átomos são forçados a ocupar uma posição na rede que frequentemente não é ocupada. Já as vacâncias representam a ausência de átomos nos locais que normalmente são ocupados na rede. Esses “erros” podem surgir de vários modos, como durante o crescimento do cristal ou depois que este é desenvolvido e, neste caso, é necessário submeter o material a feixes de partículas de alta energia [37].

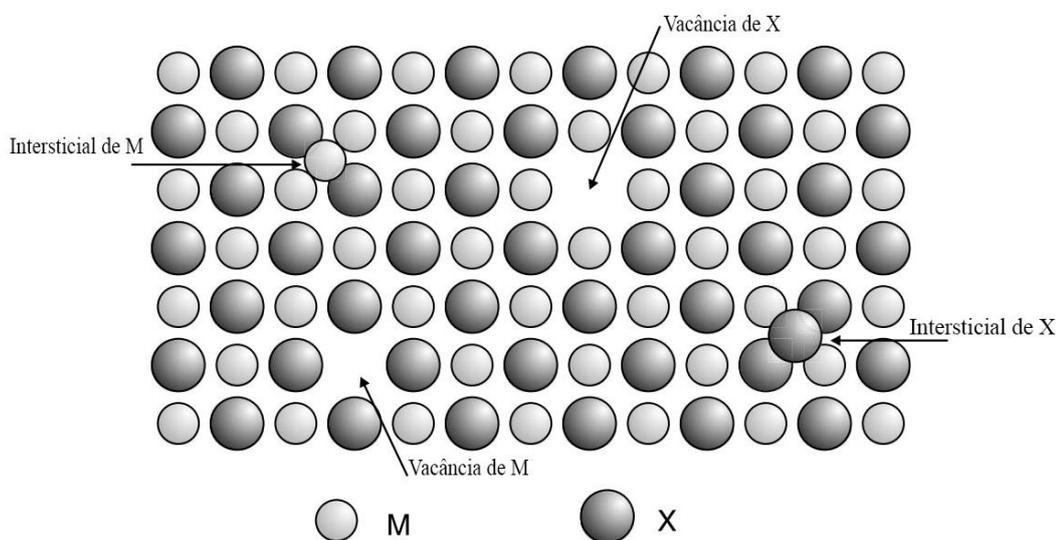


Figura 2.2: Defeitos pontuais em um cristal puro composto de átomos representados por M e X. Adaptado [37].

Como já foi dito, nos defeitos extrínsecos os átomos envolvidos são diferentes dos átomos que constituem a rede cristalina. Se esses são indesejados ou foram adicionados acidentalmente, então eles são chamados de impurezas. No entanto, se esses átomos foram adicionados intencionalmente, com o propósito de modificar ou melhorar as diversas propriedades do material, então eles recebem o nome de dopantes.

Além disso, quando as impurezas (ou dopantes) vêm de um grupo, da tabela periódica, que é diferente do grupo dos átomos que compõem a rede hospedeira, isso significa que essas impurezas carregam uma valência diferente, e são categorizadas como aliovalentes, ao mesmo tempo em que as impurezas com mesma valência dos átomos da matriz original são isovalentes. Em princípio, na introdução de átomos aliovalentes há um gasto de energia maior do que na introdução isovalente, isso porque nas substituições aliovalentes o sólido precisa, para manter o equilíbrio e restaurar a neutralidade do cristal, de mecanismos de compensação de cargas, que leva a criação de defeitos extras. [37].

A maior parte dos defeitos estudados são provocados por dopantes. Neste trabalho, por exemplo, avaliaremos as propriedades modificadas pelos dopantes e co-dopante no material $Y_3Al_5O_{12}$, abreviado como YAG.

2.2 - OS RAIOS X

Atualmente é sabido que os raios X são ondas eletromagnéticas, de natureza igual à da luz visível, do infravermelho, das ondas de rádio e outras. Porém, essa radiação possui um comprimento de onda muito menor que a radiação localizada no espectro visível, equivalendo cerca de 1 angstrom (Å). Essa característica é responsável pela capacidade dos raios x penetrarem, com mais facilidade, em materiais que absorvem ou refletem luz visível. Os raios X correspondem a um pequeno intervalo do espectro eletromagnético localizado na região entre os raios gama e ultravioleta [36].

Essa radiação invisível aos olhos humanos, mas capaz de penetrar vários objetos, foi descoberta pelo físico alemão *Wilhelm Conrad Röntgen* (1845 – 1923) em 8 de novembro de 1895, durante o tempo em que realizava experimentos com tubos de raios catódicos. A partir desses experimentos, ele passou a observar a radiação que a chamaria de raios X, nome dado pelo fato de não conhecer sua natureza, e foi premiado com o primeiro Prêmio Nobel de Física em 1901 [31, 38].

Em geral, os raios X podem ser produzidos por meios de dois dispositivos: aceleradores de partículas e tubos de raios X. O primeiro mecanismo, conhecido como fonte sincrotron, se tornou um artifício muito utilizável na produção dessa radiação, por apresentar alta eficiência,

gerar feixes de fótons com intensidade muito maior e demasiadamente polarizados em relação às fontes padrões, o que tornam os experimentos mais precisos. A radiação sincrotron, observada pela primeira vez em abril de 1947 em um acelerador de elétrons, é gerada quando partículas, submetidas a um campo magnético, são aceleradas em uma órbita circular e movem-se em velocidades relativísticas. Ao serem defletidas, quando forçadas a seguir a órbita circular, as partículas emitem radiação eletromagnética na direção tangencial, dirigidas para as estações experimentais [31, 39].

No segundo mecanismo de produção de raios X, denominado como fonte convencional, a produção ocorre dentro do tubo a vácuo onde se encontra um cátodo e um ânodo, que devem ser de um material com alto ponto de fusão. Nesse dispositivo os raios X são gerados a partir de choques de elétrons que possuem alta energia cinética com um alvo metálico (ânodo). Esses elétrons são emitidos de um filamento (catodo) aquecido por meio de uma corrente elétrica, a partir de um processo termiônico, e são acelerados em direção ao ânodo devido a uma diferença de potencial aplicada no tubo. Ao se colidir com o ânodo os elétrons são freados bruscamente e têm sua energia cinética reduzida, onde essa diferença de energia é convertida em fótons raios X, uma radiação eletromagnética ionizante, conhecida como *bremstrahlung*, termo alemão para “radiação de freamento” [31].

O espectro dos raios X produzidos por meio de freamento é mostrado na Figura 2.3. Ele apresenta uma componente contínua conhecida como radiação branca, que é devido à rápida desaceleração dos elétrons ao atingirem o alvo metálico, e como nem todos os elétrons são desacelerados da mesma forma, a emissão da radiação acontece em diferentes comprimentos de onda. Para mais, também existe uma componente discreta superpondo o espectro contínuo, onde aparecem picos intensos bem definidos denominados de linhas características ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β}) que é uma particularidade do material que compõe o ânodo.

Além da medicina, que é o campo mais conhecido de utilização dos raios X, diversas áreas empregam essa radiação para fins de aplicações, onde podemos citar: i) na geologia, para o estudo de estruturas e processos de cristalização de rochas [40]; ii) na ciência, em laboratórios físico-químicos e em engenharia, para análises gerais de materiais [41]; iii) na indústria, principalmente na radiografia de peças, como a metalúrgica na produção de chapas metálicas [42].

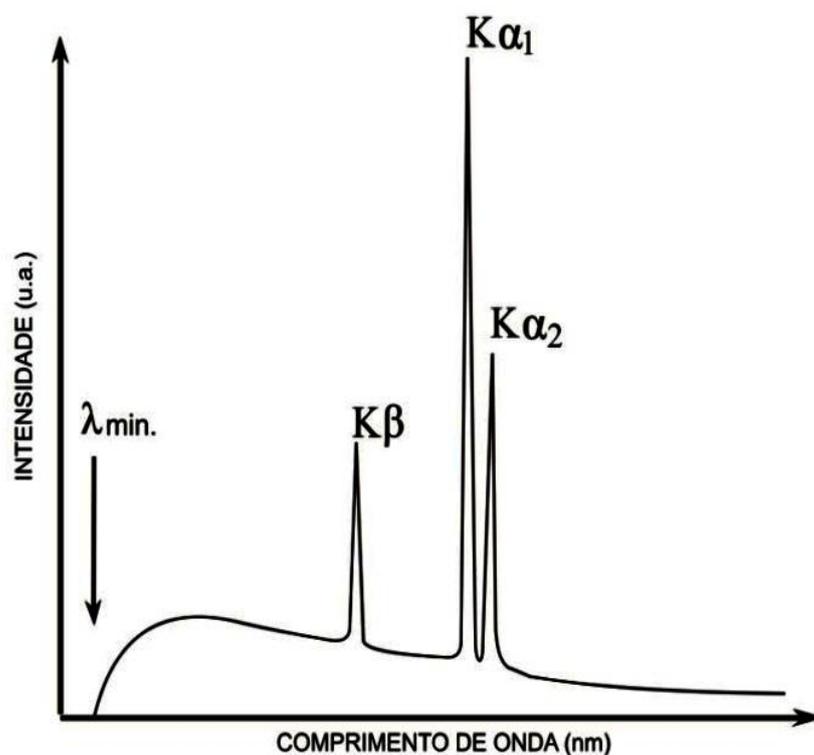


Figura 2.3: Espectro de raios X contínuo e característico, adaptado [31].

2.2.1 - Difração de raios X

Atualmente, uma das técnicas mais utilizadas para caracterização estrutural e estudo de polimorfismo em diversos materiais é a difração de raios X. Com esse fenômeno ondulatório foi possível desenvolver um método para analisar compostos de variados tipos, tais como, polímeros, semicondutores, filmes finos, cerâmicas, entre outros, obtendo diversas informações desses materiais investigados, como percentagem de cristalinidade, parâmetro de rede, composição química, tensão residual, tamanho do cristalito e identificação das fases cristalinas neles presentes [34].

Para uma definição formal, a difração 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. Um conjunto de várias aberturas equidistantes e de mesma largura constitui um dispositivo denominado de rede de difração. Nesse contexto, como nos materiais cristalinos os átomos estão arranados periodicamente com uma distância interatômica similar ao comprimento de onda dos raios X,

esses materiais formam uma rede de difração para tal radiação, podendo assim, atuar como centros de dispersão dessas ondas [43].

Essa ideia foi proposta inicialmente em 1912, pelo físico alemão *Max Von Laue* (1879-1960), o qual supôs que os cristais fossem constituídos por átomos regularmente espaçados e que os raios X fossem ondas eletromagnéticas de comprimento de onda aproximadamente igual a distância entre esses átomos. Assim, os cristais formariam uma rede de difração para tal radiação. Dessa forma, levando em conta essas suposições, ocorreria o fenômeno de difração para essas ondas eletromagnéticas, esse que já era bem compreendido na época para a luz visível. Por meio de seus experimentos com um cristal de sulfato de cobre, *Laue* mostrou que os raios X foram difratados por esse material, comprovando a natureza ondulatória desses, e também a distribuição periódica dos átomos dentro de um material cristalino [36, 43].

A significância desses resultados foi logo aceita pela a comunidade científica e, por esse feito de ter desenvolvido o alicerce da cristalografia com raios X, *Von Laue* recebeu o prêmio Nobel de Física em 1914 [34].

Ainda em 1912, esses experimentos de *Laue* foram analisados pelos físicos ingleses *William Henry Bragg* (1862-1942) e seu filho *William Lawrence Bragg* (1890-1971), estes conseguiram descrever, de uma maneira matemática bem mais simples do que a utilizada por *Laue*, as condições necessárias para os cristais difratar os raios X. A equipe pai e filho receberam o prêmio Nobel de Física em 1915 pelo primeiro trabalho na determinação das estruturas cristalinas [43].

Segundo *W. L. Bragg*, a difração de raios X poderia ser facilmente visualizada como se esses raios fossem refletidos por planos paralelos que se repetem de forma periódica dentro do cristal. Além disso, ele observou que as reflexões através dos planos só ocorriam para determinadas orientações do cristal com relação à fonte dessa radiação e ao detector. Assim, ao incidir feixes paralelos entre si sobre os planos atômicos de um cristal, esses raios são espalhados em todas as direções e sofrem interferências mutualmente [44]. Em algumas dessas direções, os raios dispersos estarão completamente em fase, formando feixes difratados. Na Figura 2.4 são mostradas as reflexões e é possível analisar como *Bragg* chegou a sua dedução matemática.

Para que ocorra uma interferência construtiva na direção do detector, gerando feixes relativamente mais intensos, é necessário que os raios cheguem ao detector em fase uns com os

outros, isto é, a diferença de caminho entre eles seja igual a um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente [36].

Tomando como exemplo os raios 1 e 2 na Figura 2.4, a diferença de caminho entre eles ao serem refletidos é dada pela soma das distâncias $|\overline{ML}|$ e $|\overline{LN}|$. Portanto, quando há interferência construtiva essa soma dará um múltiplo inteiro de comprimento de onda, ou seja, $|\overline{ML}| + |\overline{LN}| = n\lambda$. Como $|\overline{ML}| = |\overline{LN}| = d \sin \theta$, então $|\overline{ML}| + |\overline{LN}| = 2d \sin \theta$. Logo, temos:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

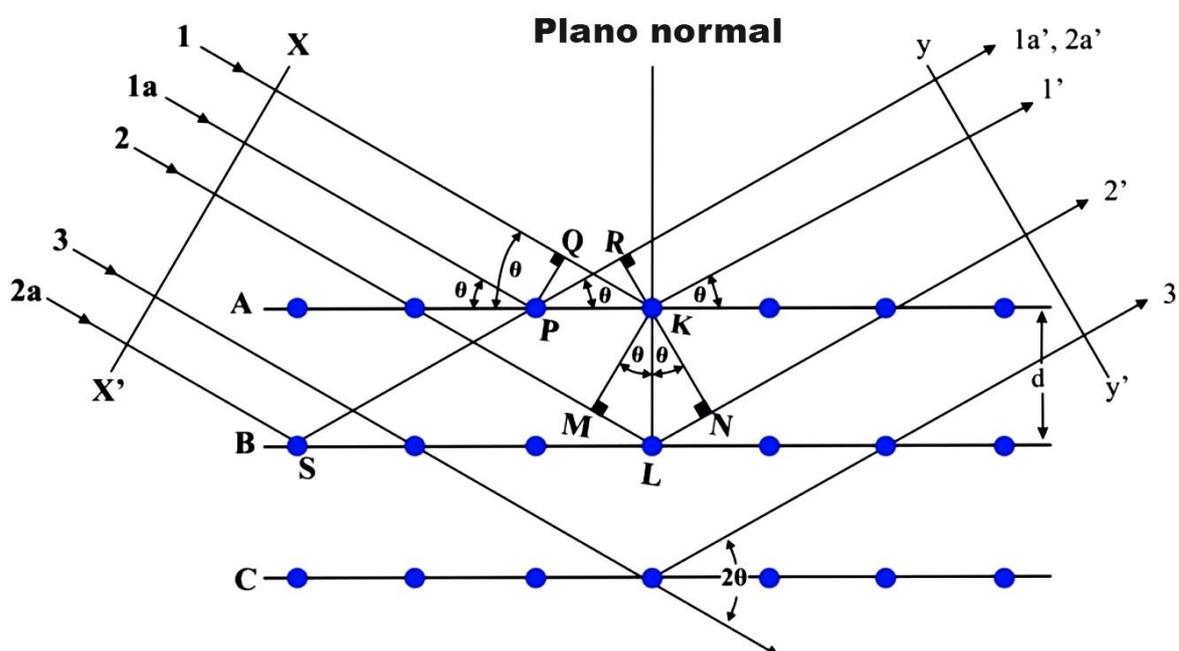


Figura 2.4: Esquema da difração de raios X, segundo Bragg. Adaptada [36].

A equação 2.1 é conhecida como lei de *Bragg* e é capaz de determinar o pico de difração na situação de interferência construtiva das ondas espalhadas, onde n é a ordem de reflexão, que pode assumir um valor inteiro; λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distancia interplanar e θ é o ângulo de incidência [36, 44]. Portanto, para λ e d fixos, pode haver vários ângulos de incidência em que as condições de difração sejam satisfeitas.

2.2.2 - Refinamento *Rietveld*

Esse é um dos métodos mais poderoso e utilizado mundialmente pelo público científico na cristalografia, para caracterização e extração de informações da estrutura de materiais na forma de pó. Isso se deve à velocidade e simplicidade da coleta de dados por meio do método. Praticamente não há um campo da cristalografia em que o refinamento *Rietveld* não tenha sido tentado. Esta técnica pode ser aplicada para os padrões de difração de raios X e também difração de nêutrons [45, 46].

Por meio de um cálculo e ajuste matemático dos padrões de difração, o refinamento *Rietveld* consegue extrair e quantificar, com precisão, diversas informações estruturais que o difratograma fornece sobre o material em estudo. Com a aplicação desse método é possível obter dados numéricos da estrutura, que incluem a quantificação das fases presentes no material, posições atômicas, parâmetros de rede, fator de ocupação, entre outros. Além disso, esse artifício proporciona boas estimativas de *microstrain* (deformação no cristalito) e do tamanho de cristalito, que pode ser obtido através da largura à meia altura FWHM – *full width at half maximum*.

O desenvolvimento do refinamento *Rietveld* foi realizado pelo físico holandês *Hugo M. Rietveld* (1932 – 2016) entre os anos de 1964 e 1966 [47], mas só foi relatado, pela primeira vez, no sétimo Congresso da I.U.Cr. na cidade de Moscou, em 1966 [48]. Inicialmente ele usava os padrões de difração de nêutrons com comprimento de onda fixo e, posteriormente, ele sugeriu que sua abordagem também poderia ser estendida para difração de raios X [48, 49].

Utilizando informações teóricas calculadas e os dados cristalográficos do difratograma experimental, o refinamento *Rietveld* consiste na minimização do quadrado da diferença entre as intensidades observada e calculada, em cada ponto do padrão, seja esse ponto característico da radiação de fundo ou componente de um pico. A minimização se dá através do método dos mínimos quadrados e a quantidade minimizada, na técnica de *Rietveld*, é a função resíduo, dada pela expressão (2.2):

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2 \quad (2.2)$$

Onde $y_i(obs)$ é a intensidade observada para o i -ésimo ponto; $y_i(cal)$ a intensidades calculada pelo método *Rietveld* no i -ésimo ponto e w_i é o peso atribuído a cada ponto da intensidade observada, dado por $w_i = y_i(obs)^{-1}$, quando obedecidas as restrições descritas em [31].

As intensidades calculadas, $y_i(cal)$, são determinadas por meio do quadrado do módulo do fator de estrutura, $|F_K|^2$, do modelo estrutural, pela soma das contribuições das reflexões de *Bragg* vizinhas (dentro de um intervalo especificado) mais o *background* [50]. Dito isto, a função para $y_i(cal)$ é dada pela seguinte relação:

$$y_i(cal) = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (2.3)$$

onde S é o fator de escala; K representa os índices de *Miller* ($h k l$) que identificam a reflexão de *Bragg*; L_K é uma função que inclui o fator de *Lorentz* de polarização e de multiplicidade; ϕ é uma função perfil da reflexão; P_K é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção; F_K é o fator de estrutura da K -ésima reflexão de *Bragg* e y_{bi} é a intensidade do *background* para o i -ésimo ponto, dada pela equação 2.4, que pode ser obtida através de: (i) uma tabela de intensidades de *background* fornecida pelo operador; ou (ii) uma interpolação linear entre os pontos selecionados pelo operador no padrão ou, ainda, a partir de (iii) uma função de *background* especificada [50], que pode ser obtida por meio de um polinômio de quinto grau [51].

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (2.4)$$

onde $BKPOS$ é uma origem inicial, especificada no arquivo de entrada pelo usuário [50].

A função de perfil, que é executada no programa de refinamento e que foi utilizada para ajustar os dados em todo o padrão de difração das amostras estudadas neste trabalho, foi a função *pseudo-Voigt*. Via de regra, as funções de perfil são utilizadas de acordo com a fonte da radiação utilizada no experimento, para um melhor ajuste, e estão alicerçadas, geralmente, nas funções de *Lorentz* e *Gauss*, dadas pelas equações (2.5) e (2.6), respectivamente:

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1} \quad (2.5)$$

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp \left[-C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right] \quad (2.6)$$

onde $C_0 = 4\ln 2$ e $C_1 = 4$.

Normalmente, as funções mais usadas são as Lorentziana (L), Gaussiana (G) e a combinação dessas, a *pseudo-Voigt* (pV), que é definida pela equação (2.7):

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.7)$$

O fator η , que aparece na equação (2.7), é um parâmetro de mistura que pode fornecer a colaboração percentual de cada função, a *Lorentziana* e a *Gaussiana*, para o perfil do pico [50]. Esse indicador é dado por:

$$\eta = NA + NB * (2\theta) \quad (2.8)$$

Uma variedade de parâmetros é refinada durante o processo de refinamento para que o mínimo de S_y (equação 2.2) seja obtido. Para isso, é indispensável a utilização de um programa implementado com o método. Dentre os programas mais empregados, pela comunidade científica nos dias de hoje, destaca-se o *FullProf*, desenvolvido por Rodriguez-Carnajal (1993) [52].

Embora existam passos ordenados e/ou estratégias a serem realizados durante o processo, é importante que o usuário consiga detectar os possíveis problemas no ajuste do perfil do pico durante o procedimento e defina uma sequência própria⁴. Na Tabela 2.3 é mostrada uma possível ordem para refinar os parâmetros.

⁴ É comum que a ordem, assim como a sequência, mude no processo de refinamento de um material para outro.

Tabela 2.3: Uma sugestão de sequência de parâmetros refináveis.

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, y, z</i>
7	N's e B's
8	<i>U, V, etc.</i>
9	Fator térmico anisotrópico
10	Ponto zero

Essencialmente, o programa requer algumas informações de entrada, como o intervalo em 2θ a ser considerado, o comprimento de onda do feixe de raios X usado no experimento e um arquivo, no formato de texto, que contém os valores iniciais dos parâmetros refináveis, como os citados na Tabela 2.1. Esse arquivo é o CIF⁵ - *Crystallographic Information File*.

Existem alguns artifícios para avaliar se foi obtido um bom refinamento, tanto artifícios gráficos quanto estatísticos [53]. Entre eles, o principal e o mais importante é a avaliação dos chamados fatores de confiança, os índices R's, que são baseados na diferença dada pela expressão 2.2. Esses índices nos revelam a qualidade do ajuste através de equações matemáticas e podem ser averiguados a cada vez que o programa executar um passo para refinar um determinado parâmetro, durante todo o procedimento. O fator de confiança R_p ⁶, dado pela expressão 2.9, leva em consideração as intensidades observada e calculada dos picos [53]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(cal)|}{\sum_i y_i(obs)} \quad (2.9)$$

⁵ Disponível no banco de dados cristalográficos ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database* [118].

⁶ Esse fator é conhecido como de “*R de Bragg*”.

Uma medida estatística muito apreciada para avaliar a qualidade do refinamento é dada por R_{WP} , equação 2.10. Neste termo, ponderado por w_i , é calculada a raiz quadrada da quantidade minimizada, e seu numerador é o resíduo. Um outro índice para analisar o ajuste é o R_{exp} (R esperado), dado pela relação 2.11. Esse fator vai indicar o melhor R_{WP} possível, isto é, vai mostrar o limite mínimo que o R_{WP} pode alcançar [53].

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2} \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

Na equação 2.11, N é o número de pontos observados e P é o número de variáveis (parâmetros refináveis).

A razão entre R_{WP} e R_{exp} fornece o χ^2 , um índice muito útil e é o mais utilizado pelas pessoas que usam o refinamento *Rietveld*. Esse fator, que muitas vezes é representado por S^2 e conhecido por “*Goodness of fit*”, inicia com um valor grande e vai diminuindo durante o processo de refinamento, convergindo para 1 [53].

2.2.3 - Cálculo do tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito⁷ pode ser estimado por diferentes técnicas, como microscopia eletrônica ou microscopia óptica em uma superfície polida e, por meio da difração de raios X, utilizando a equação desenvolvida pelo físico suíço *Paul Hermann Scherrer* (1890 – 1969) [34]. As dimensões das partículas têm muitos efeitos nas propriedades dos materiais, como por exemplo, na dureza de um metal ou liga, que aumenta com a diminuição do tamanho do grão [54]. Além disso, a sensibilidade luminescente é aumentada com a diminuição do tamanho do tamanho das partículas, como relatado no trabalho de *Marciniak et al.* [55].

⁷ Diversos autores, em muitos casos, refere-se ao cristalito como como um grão ou uma partícula, a depender da microestrutura estudada [34].

A equação de *Scherrer*, que assim ficou conhecida pelo seu nome, trata-se de uma relação inversa entre a largura a meia altura do pico de difração e o tamanho do cristalito. Quanto mais largo for o pico, menores são os cristalitos. Essa relação está dada pela expressão 2.12:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.12)$$

onde τ é o tamanho médio do cristalito (ou o diâmetro de partículas consideradas esféricas); o parâmetro k é uma constante, adimensional, que depende da forma do cristalito, geralmente varia de 0,9 a 1,0; 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, em radianos, corrigido em relação à contribuição do alargamento instrumental, dado pela expressão 2.13:

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (2.13)$$

em que β_{inst}^2 é dada por:

$$\beta_{inst}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.14).$$

Essa correção instrumental⁸ deve ser levada em conta porque a largura do pico de difração depende de muitas razões, inclusive desse alargamento provocado pelo instrumento de medida. Isso significa que a largura ou a forma do pico depende de uma variedade de fatores. Os mais importantes fatores, que podem contribuir para a largura do pico de difração, são: o tamanho do cristalito, a *microstrain* (deformação do cristalito) e à condição do difratômetro - o alargamento instrumental. No cálculo utilizando a equação 2.12, é importante que apenas o tamanho do cristalito seja considerado na largura a meia altura do pico [34].

Scherrer desenvolveu a equação 2.12 por volta de 1918 com a publicação de seu trabalho, nesse mesmo ano, sobre a determinação do tamanho e da estrutura interna das partículas coloides por meio de raios X [56]. É considerável saber que a equação de *Scherrer*

⁸ Um material de referência padrão que é geralmente utilizado para medir o alargamento instrumental é o Hexaborreto de lantânio (LaB₆).

se restringe a partículas nanométricas, não sendo aplicável a partículas maiores que aproximadamente a $0,1\mu\text{m}$ [54].

Dessa forma, após a realização das medidas de difração de raios X e os procedimentos com o refinamento da estrutura cristalina, através do método *Rietveld*, uma das informações que podemos extrair dos dados de saída é a largura à meia altura (FWHM) e a posição angular referente a cada pico de intensidade. O conhecimento desses valores é de grande importância para calcular o tamanho dos cristalitos presentes na amostra.

2.3 - SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL (SG)

Ao longo dos anos, muito tem sido feito para melhorar o processo de obtenção de materiais. Embora na literatura existam vários métodos de síntese para a produção do YAG, um dos métodos mais versáteis para preparação de materiais é o processo sol-gel (SG), isso porque ele permite a síntese do composto a baixas temperaturas e a incorporação de espécies ativas na rede hospedeira durante os processos de hidrólise e policondensação [57].

O método SG é conhecido há muito tempo no meio científico. Atualmente é sabido que as duas formas de substância sólidas e géis, que incluem vários materiais, como tintas, sangue, leite, argila, e outras substâncias, existem de maneira natural. Os primeiros relatos surgiram por volta de 1845, quando *M. Ebelmen* preparou os primeiros géis, na França. Já os sólidos mais antigos foram feitos por *Faraday*, em 1853 [58]. Desde então, esse método tem sido melhorado progressivamente nos últimos anos, na medida em que os pesquisadores foram utilizando-o no processo de síntese de diversos materiais devido as suas diversas vantagens, como a facilidade metodológica.

Na Figura 2.5 são mostradas as quantidades de trabalhos que utilizaram a rota química SG para produzir os inúmeros materiais de estudo nos últimos anos. As rotas que se fundamentam no processo SG abriram novos caminhos e orientaram a importância da química no procedimento de fabricação de materiais, principalmente cerâmicas e vidros, desde os precursores iniciais até os produtos finais.

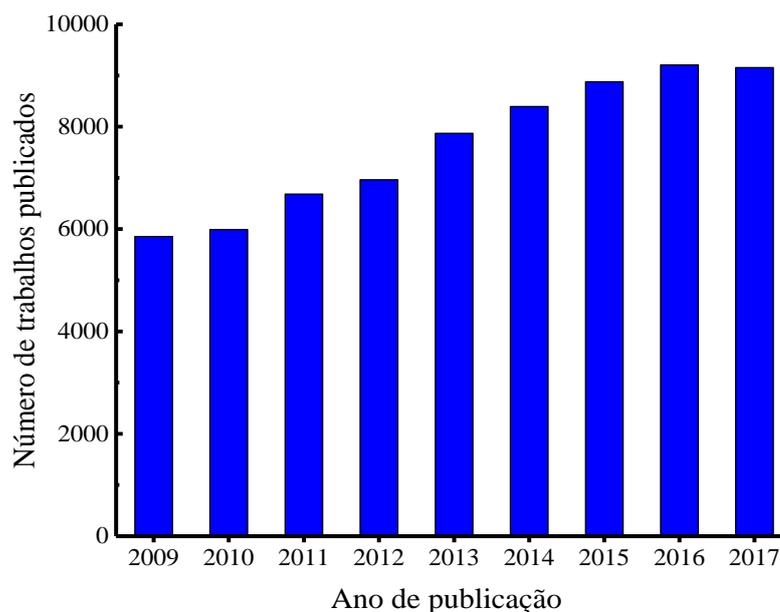


Figura 2.5: Trabalhos publicados nos últimos anos utilizando o método sol-gel.⁹

Essencialmente, o processo SG baseia-se em formar, gradativamente, 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 (estado líquido pouco viscoso) para um sistema gel (uma fase mais viscosa). Essas etapas são ilustradas na Figura 2.6 [58, 59].

O termo sol é designado a uma suspensão de partículas sólidas coloidais estáveis dentro de um líquido, ilustrado na Figura 2.6 (a). Para que ocorra a existência de um sol é importante que as partículas dispersas no fluido sejam suficientemente pequenas¹⁰, pois dessa forma a força da gravidade será menor que as forças responsáveis pela dispersão. Isto quer dizer que as reações devem ocorrer de forma que o movimento molecular impeça que as partículas dispersas se precipitem por meio da atuação da gravidade. Os fluidos mais comuns usados para dispersar as partículas em um sol é água pura, o álcool ou uma solução composta principalmente de água [58, 60].

⁹ Dados obtidos da base ScienceDirect. Palavras de busca: “sol gel”. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acessado em: 26/08/2017.

¹⁰ As partículas consideradas coloidais, em um sol, devem ter um tamanho compreendido entre 1nm e 1µm; isso corresponde de 10^3 a 10^9 átomos por partícula. Mais detalhes em [119].

Outro tipo de colóide é o gel, que pode se formar quando a dispersão homogênea presente no sol se torna mais rígida, ou de outra forma, o gel pode ser considerado como sendo a composição de uma estrutura rígida, de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o fluido nos seus interstícios, processo conhecido como gelatinização, mostrado na Figura 2.6 (d). Quando a maior parte do líquido é removida, temos a formação do xerogel ou aerogel, dependendo da técnica que foi utilizada no processo de secagem [60].

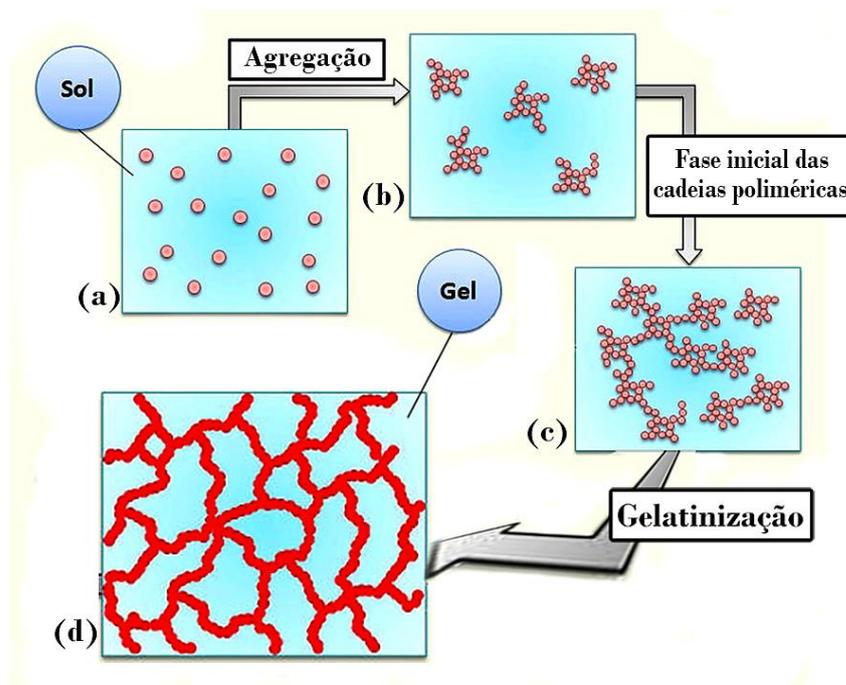


Figura 2.6: Princípio do processo sol-gel, compreendendo a agregação, formação das cadeias poliméricas e a gelatinização. Adaptada de [61].

No trabalho de Liu e Xu [62] os autores empregaram a rota SG na síntese do material estudado, utilizando a glicose. Com base no trabalho deles, aplicamos uma abordagem semelhante neste trabalho. Foi utilizada a água destilada como solvente e a glicose foi adicionada como agente polimerizante, isto é, ela vai influencia diretamente na formação de uma rede polimérica. No método SG, a glicose desempenha um papel muito importante nas reações químicas, pois quanto maior sua concentração, maior o caráter ácido na solução. Além disso, na cadeia de uma molécula de glicose, ao longo da estrutura existem cinco grupos hidroxila ligados aos átomos de carbono, que podem formar complexos com os átomos de ítrio

e alumínio na solução precursora, como mostrada na Figura 2.7. Uma das funções desses grupos funcionais é dispersar homoganeamente os íons, por meio de reações de complexação e polimerização. É na fase inicial que os sais metálicos dissolvidos na solução, como nitratos e cloretos, podem se ligar a glicose, agregando-se, posteriormente, a íons metálicos, possibilitando a formação das cadeias poliméricas.

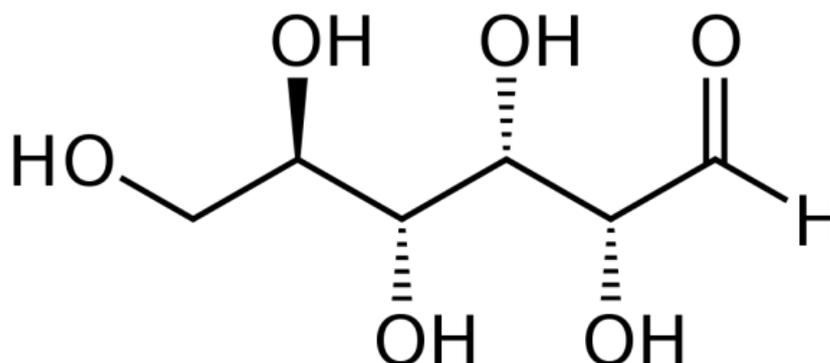


Figura 2.7: Estrutura molecular da glicose. Adaptada de [63].

Para mais, além da versatilidade e possibilidade de obter materiais orgânicos e inorgânicos bastante dispersos, o método SG se mostra eficaz na obtenção de partículas nanométricas. As principais vantagens desse método são: melhor pureza, boa distribuição de tamanho de partículas e controle de forma; baixa temperatura (e menor consumo de energia), condição que permite inserir na matriz inorgânica moléculas orgânicas, o que se torna difícil em outros métodos, como o de reação de estado sólido, pois exigem altas temperaturas [20, 64, 65]; possibilidade de obter diferentes tipos de materiais, como corpos monolíticos, fibras ópticas, vidros, cerâmicas, filmes e pós, além de sólidos com porosidade muito elevada [60, 66]. Por meio desse método também é possível obter uma boa homogeneidade, pois os íons estão dispersados uniformemente [64, 67]. Ainda, a técnica mostra uma grande simplicidade na fabricação e fácil controle de espessura, como também um curto tempo necessário para a síntese do material, quando comparado com outras técnicas [64, 68]. Como desvantagem, uma grande limitação à síntese de materiais através do método sol-gel é ainda o custo dos precursores, especialmente os alcóxidos [58]. Além disso, no processamento, são produzidos resíduos tóxicos e na etapa de secagem por evaporação simples, ocorre uma grande contração da rede [59]. Uma outra delimitação desse método é que este apresenta uma baixa reprodutibilidade,

pois no processo de produção são levadas em conta diversas variáveis que influenciam diretamente no produto final, tais como: tempo e temperatura das reações, concentração dos reagentes, controle do pH, condições de secagem, entre outras [69].

2.4 - TERRAS RARAS

Os elementos terras raras (TR's) constituem um grupo com 17 componentes químicos da tabela periódica, dentre os quais estão o escândio (Sc – Z=21), o ítrio (Y – Z=39) e os demais compreendidos na série que vai do número atômico Z=57 ao Z=71, isto é, do lantânio (La – Z=57) ao lutécio (Lu – Z=71). Tais elementos e seus compostos são rotineiramente empregados na química, na física e em diversas áreas para a produção de numerosos materiais. As principais aplicações para esses elementos encontram-se, principalmente, na espectroscopia, sobretudo na luminescência [70].

Não se sabe ao certo quem descobriu o primeiro elemento terra rara (TR). Há quem diga que foi o cério o primeiro elemento descoberto das TR's, fato atribuído ao mineralogista suíço *A. F. Cronstedt*, que conseguiu obter um mineral chamado cerita, por volta de 1751. Mas outros autores apontam que foi em 1787, quando *Carl Axel Arrhenius* descobriu um mineral escuro, nomeado de iterbita [71]. Ainda, vários relatos na literatura indicam que foi na Escandinávia que se iniciou a história do primeiro elemento TR, no ano de 1794, quando o químico *Johann Gadolin* obteve uma terra chamada ítria, mais tarde separada em substâncias conhecidas como térbio, ítrio e érbio [70].

O fato é que somente por volta do ano de 1907, a maioria dos elementos TR's estavam bem compreendidos no meio científico em relação a algumas propriedades, como o número atômico. Foi *Henry Moseley* quem encontrou uma relação entre os espectros de raios X desses elementos e o seu número atômico, definindo assim, a localização dos átomos TR's na tabela periódica. Além disso, *Moseley* mostrou que haviam 15 elementos do lantânio ao lutécio [70].

Para todos esses compostos TR's, a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* – recomenda usar a expressão “metais de terras raras”. O termo “lantanídeos” incluem apenas os elementos que vão do cério (Ce – Z=58) ao lutécio. Já a expressão “série do lantânio” compreende os elementos do lantânio ao lutécio [72].

Atualmente é sabido que o termo “terra rara” não é tão apropriado (mesmo assim essa expressão ainda é empregada) como foi primordialmente, quando os primeiros químicos o utilizaram. Esse termo não é conveniente porque esses elementos são bastante abundantes no nosso planeta, em quantidade bem maior que muitos outros elementos da tabela. Boa parte desses elementos TR’s está na Ásia. A China detém cerca de 70% da reserva mundial e 87% do total que é comercializado no mundo [70].

Alguns átomos TR’s constituem um conjunto por apresentarem várias características físicas e químicas semelhantes. Tais características os distinguem de outros elementos e os fazem únicos por manifestarem tais características. Uma delas é a configuração eletrônica, que é comum a todos elementos que compõe a série dos lantanídeos (Ln). Estes possuem a configuração base do xenônio ($\text{Xe} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), seguida do preenchimento sequencial da camada 4f.

De modo geral, podemos escrever a configuração eletrônica para alguns lantanídeos como $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ e para outros como $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$, onde $n \in \mathbb{Z}$, pode assumir valores que variam de 0 a 14. A depender do seu estado de oxidação, a distribuição eletrônica pode ser reescrita como $[\text{Xe}] 4f^n$ generalizada, pois quando os íons se formam, são retirados elétrons das últimas camadas.

Frequentemente, o estado de oxidação das TR’s em sólidos é o trivalente (3+), pois, termodinamicamente, esse é o estado mais estável. Contudo, alguns desses elementos também podem apresentar os estados monovalente (1+), bivalente (2+) e tetravalente (4+), apesar desses íons serem menos estáveis que os cátions trivalentes. A Tabela 2.4 traz, de forma resumida, as configurações eletrônicas dos átomos TR’s.

Como podemos observar por meio da Tabela 2.4, a grande maioria dos elementos TR’s possuem a camada 4f semipreenchida. Além disso, os elétrons dessa camada não são os mais externos e não participam significativamente nas ligações, pois eles são protegidos de campos exteriores e do ambiente químico (ao qual participam) pelas camadas eletrônicas 5s, 5p e 6s. Esse fato pode ser observado por meio da figura 2.8, que mostra as curvas das funções de distribuição radial para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s, segundo a teoria de Hartree-Fock.

Tabela 2.4: Configuração eletrônica dos elementos TR's e de alguns íons mais comuns. Adaptado das referências [70, 74].

Elemento	Z	R (Å)*	Átomo	Ln ⁴⁺	Ln ³⁺	Ln ²⁺
Escândio (Sc)	21	0,87	[Ar] 3d ¹ 4s ²		[Ar] 3d ⁰	
Ítrio (Y)	39	1,019	[Kr] 4d ¹ 5s ²		[Kr] 4d ⁰	
Lantânio (La)	57	1,160	[Xe] 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ⁰	
Cério (Ce)	58	1,143	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]	[Xe]4f ¹	
Praseodímio (Pr)	59	1,126	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ₁	[Xe]4f ²	
Neodímio (Nd)	60	1,109	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ₂	[Xe]4f ³	[Xe]4f ⁴
Promécio (Pm)	61	1,093	[Xe]4f ⁵ 6s ²		[Xe]4f ⁴	
Samário (Sm)	62	1,079	[Xe]4f ⁶ 6s ²		[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁶
Európio (Eu)	63	1,066	[Xe]4f ⁷ 6s ²		[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁷
Gadolínio (Gd)	64	1,053	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ⁷	
Térbio (Tb)	65	1,040	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ₇	[Xe]4f ⁸	
Disprósio (Dy)	66	1,027	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ₈	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ¹⁰
Holmio (Ho)	67	1,015	[Xe]4f ¹¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁰	
Érbio (Er)	68	1,004	[Xe]4f ¹² 6s ²		[Xe]4f ¹¹	
Túlio (Tm)	69	0,994	[Xe]4f ¹³ 6s ²		[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹³
Itérbio (Yb)	70	0,985	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²		[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹⁴
Lutécio (Lu)	71	0,977	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe]4f ¹⁴	

* O valor de R presente nesta tabela refere-se ao raio iônico de cada elemento no estado trivalente, disponível no banco de dados de raios iônicos: < <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/> >.

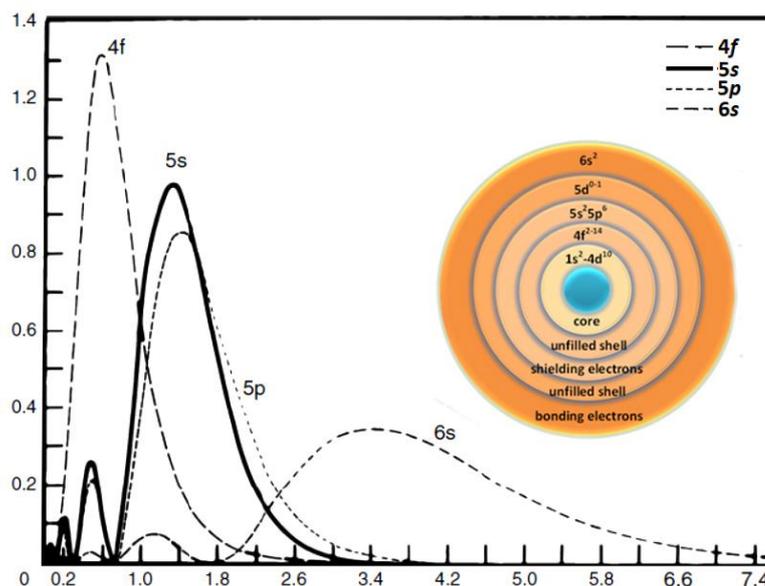


Figura 2.8: Curvas das funções de distribuição radial para os níveis de energia 4f, 5s, 5p e 6s, segundo a teoria de Hartree-Fock para o íon de gadolínio. A inserção da imagem mostra esquematicamente que o orbital 4f está dentro dos níveis de 6s, 5p e 5s. Adaptada de [73].

Esse efeito de “proteção” dos elétrons é conhecido como blindagem eletrônica e, nesse caso, ocorre devido ao fenômeno da contração lantanídica, que é o decrescimento do raio iônico na medida em que o número atômico vai crescendo, isto é, à medida em que mais prótons são adicionados ao núcleo, os orbitais se contraem cada vez mais [70]. Como consequência, as propriedades espectroscópicas e magnéticas que são, em grande parte, influenciadas pelos primeiros vizinhos são modificadas. Isso explica muito a natureza atômica de sua absorção e de sua emissão espectroscópica diferenciada [73].

A camada 4f afeta diretamente nas propriedades luminescentes. Todos os elementos TR’s que possuem a camada 4f semipreenchida são opticamente ativos, pois esses podem fazer com que os elétrons transitem entre orbitais vazios por meio de uma absorção de energia, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV) [71].

Outros elementos, como o lantânio e o lutécio, não possuem a camada 4f semipreenchida, o primeiro possui o orbital 4f vazio e o segundo contém o nível 4f totalmente preenchido. Esses elementos não dispõem níveis de energia eletrônicos que possam conduzir os processos de excitação e de emissão de radiação e, dessa forma, têm o caráter de impossibilitar uma luminescência na região espectral UV - IV, que em geral é devida às

transições entre os níveis f-f. Além disso, é importante ressaltar que, segundo a regra de *Laporte*, essas transições f-f são proibidas, o que pode tornar essas transições ópticas com tempos de vida mais longos, de micro a milissegundos, exibindo bandas estreitas de absorção em seus espectros [71].

Entre outras características significativas que os diferenciam de outros íons opticamente ativos, os elementos TR's podem apresentar: i) comprimentos de onda das transições de absorção e emissão relativamente insensíveis ao material hospedeiro; ii) as vidas dos estados metaestáveis são longas; iii) as eficiências quânticas tendem a ser altas e iv) a reatividade dos elementos é maior do que os metais de transição, semelhante à dos metais do Grupo II [70, 73].

Por isso, esses íons têm sido altamente empregados na produção de vários compostos promitentes para diversas áreas em desenvolvimento, principalmente em aplicações ópticas e magnéticas. O nosso interesse especial é investigar a mudança nas propriedades estruturais e luminescentes dos materiais YAG, quando são incorporados dopantes (íons TR's) para possível utilização em dispositivos de iluminação. A matriz hospedeira $Y_3Al_5O_{12}$ tem sido bastante estudada com a presença de diferentes dopantes, sobretudo os íons TR's, tendo em vista a criação de condições mais favoráveis para a intensidade de emissão luminescente, mudança de cor na emissão e aumento no tempo de vida.

2.5 - LUMINESCÊNCIA

O fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por um material, quando este é estimulado por alguma forma de energia, já é conhecido há bastante tempo. Esse fenômeno ocorre quando um material é submetido a algum tipo de estímulo energético, fazendo com que alguns de seus elétrons, presentes em níveis de energia mais estáveis (em geral no estado fundamental), ganhem energia suficiente e venham ser promovidos para níveis mais altos, um estado excitado. Quando esses elétrons retornam ao seu estado fundamental ocorre o processo de emissão de radiação eletromagnética¹¹, com energia correspondente a diferença entre os

¹¹ Geralmente os estudos sobre os fenômenos luminescentes estão voltados para emissão de luz visível, mas outros comprimentos de onda podem ser emitidos. Neste trabalho, apenas a emissão na faixa espectral do visível é tratada.

níveis excitado e fundamental. Esse processo, conhecido como luminescência, está mostrado na Figura 2.9.

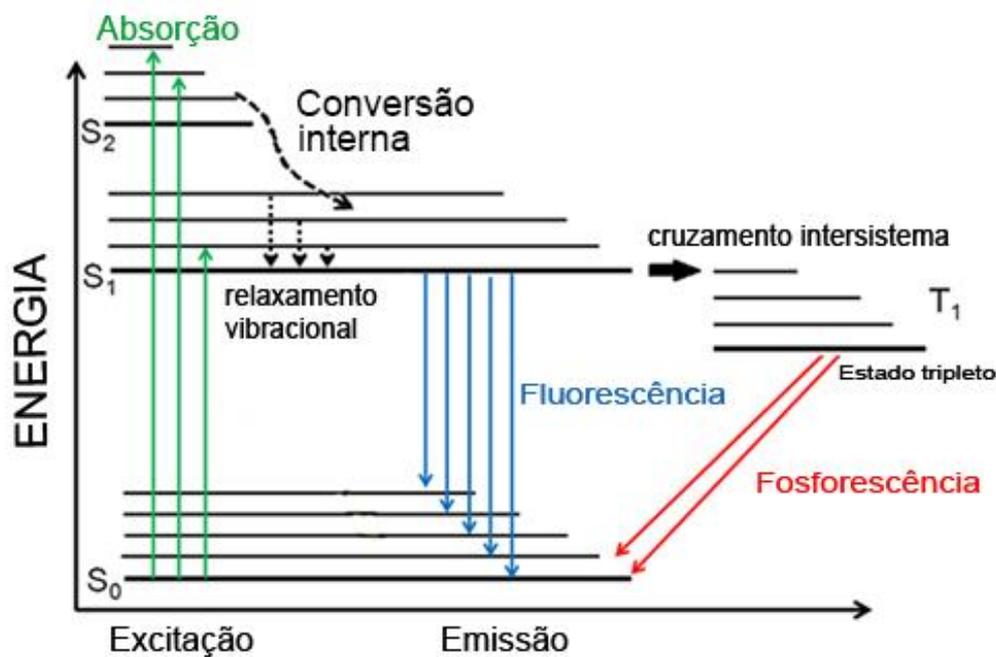


Figura 2.9: Diagrama de Jablonski e o processo de luminescência. Adaptada de [75].

Durante o processo de luminescência, outros eventos podem ocorrer, como a conversão interna, a relaxação vibracional e o cruzamento intersistema. Duas grandes famílias que classificam a luminescência são a fosforescência e a fluorescência, estas podem ser caracterizadas de acordo com o tempo característico de decaimento (τ), estado e/ou multiplicidade de *spin* e a fonte de excitação. Outro processo que também pode ocorrer é quando um elétron fica aprisionado em uma armadilha quântica, que é um estado metaestável localizado na região proibida entre o estado fundamental e o estado excitado. Para que o elétron deixe esse nível metaestável é necessário que ele receba uma energia suficiente para se elevar a um nível mais excitado e, posteriormente, retornar ao seu estado fundamental original. Esse processo ocorre bastante em materiais termoluminescentes.

A fosforescência é caracterizada pela emissão de radiação persistente por um material mesmo depois da fonte de excitação ter cessado a forma de estímulo. Nesse processo a emissão decorre por um tempo $\tau > 10^{-8}$ s (segundos), que é o tempo em que o elétron, do estado excitado,

leva para retornar ao estado fundamental. Esse comportamento pode ser observado na Figura 2.10. Além disso, na fosforescência a emissão de radiação ocorre a partir de uma transição proibida por *spin*, pois acontece entre estados de multiplicidade de *spin* diferente, processando-se de um estado tripleto.

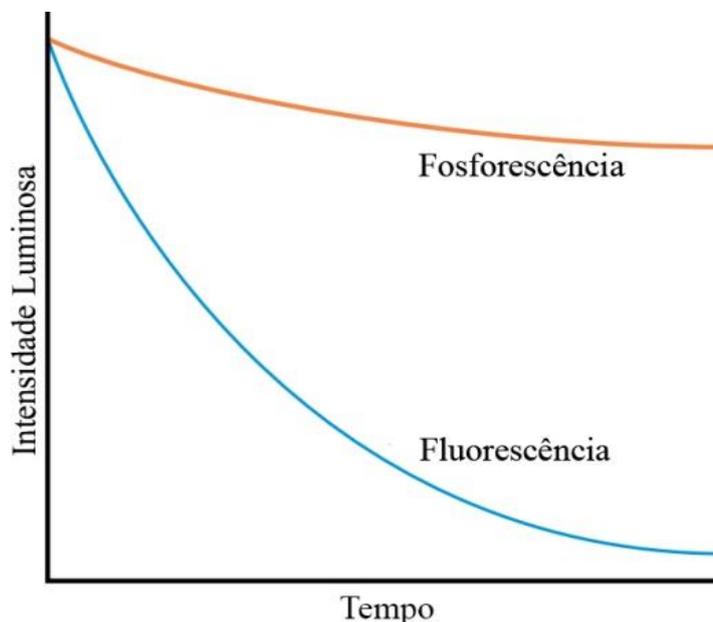


Figura 2.10: Emissão de radiação luminosa para os dois processos de fosforescência e fluorescência. Adaptada de [76].

Já no caso da fluorescência, a emissão de radiação é bastante curta após a interrupção da excitação, tendo um tempo de $\tau < 10^{-8}$ s. Nesse processo, a transição é permitida por *spin*, ocorrendo de um estado singleto, isto é, de mesma multiplicidade de *spin* [5, 77]. Por meio do diagrama de *Jablonski* (Figura 2.9) e da Figura 2.10, esses dois processos são mostrados de forma esquemática e mais clara. Na Figura 2.10 é possível observar que a intensidade luminosa permanece relativamente alta com o passar do tempo, caracterizando uma emissão fosforescente. Tal comportamento não é visto para o caso de uma emissão fluorescente, na qual sua intensidade diminui rapidamente com o tempo.

Existem diversas formas de excitar um material luminescente, isto é, de levar elétrons do estado eletrônico mais fundamental para um estado de energia instável. Dependendo do método de estímulo e da maneira que ocorre a emissão de radiação, os fenômenos de luminescência são nomeados de formas diferentes, e podem ser divididos em subclasses, como: quimiluminescência, a qual a emissão se dá por meio de uma reação química que ocorre para

excitar o material; bioluminescência, que é emissão por um organismo vivo, baseado na bioquímica; catodoluminescência, excitação devido a um feixe de elétrons; eletroluminescência, que o estímulo provém da energia elétrica, proveniente de um campo elétrico; termoluminescência¹², que é a emissão de radiação em resultado do seu aquecimento [77].

Também podem ser usados, para excitar o material, feixes de radiação eletromagnética. No caso de um material que tem propriedade radioluminescente (RL), a energia de excitação provém dos raios X ou da radiação nuclear. Já na fotoluminescência (FL), que será abordada na seção 2.5.1, a fonte de excitação é a luz visível ou ultravioleta. É importante deixar claro que, o comprimento de onda da radiação emitida é característica do material luminescente, sendo esse, independente da radiação incidente. Além disso, segundo a Lei de *Stokes*, essas radiações reemitidas por fluorescência ou fosforescência têm um comprimento de onda maior (menor energia) do que as radiações excitadoras, o que tornam os materiais luminescentes “abaixadores de frequência” [77].

Muitos compostos diferentes aparecem com frequência e apresentam diferentes cores nas emissões luminescentes. A cor emitida pelos materiais depende do ativador e pode ser determinada pela natureza dos centros de luminescência. Esses centros podem ser formados de diversas maneiras, como através de defeitos e, em geral, estão relacionados com níveis de energia localizados na banda proibida, onde elétrons e buracos são aprisionados e, posteriormente, recombinados. Os detalhes da probabilidade de transição que um centro de cor irá emitir um fóton, com comprimento de onda no espectro visível, podem ser estudados por meio de medidas de FL [76, 78].

2.5.1 - Fotoluminescência

Neste caso, como já foi dito antes, é uma situação particular da luminescência. A fotoluminescência (FL) é um processo de emissão radiativa, que ocorre quando o material é

¹² Nota: não deve ser confundida com a incandescência, que a luz emitida espontaneamente quando uma substância é aquecida. A termoluminescência geralmente acontece em baixas temperaturas (entre 50 e 400 °C) comparadas à temperatura de incandescência

exposto a radiações eletromagnéticas, cuja frequência encontra-se numa faixa que vai do infravermelho próximo, passando pelo espectro visível até o ultravioleta próximo.

A energia da radiação que se encontra na dita faixa espectral é suficiente para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução de um material fotoluminescente. Após a absorção da energia, os elétrons deslocam-se para níveis de energia menos instáveis da banda de condução e, em seguida, eles relaxam para um nível mais estável da banda de condução, por meio de transições conhecidas como não radiativas. Essa diferença de energia é dissipada dentro da própria matriz, em forma de vibrações da rede ou fônons e transferência de energia para os defeitos (ou impurezas) conhecidos como "armadilhas" [76, 79].

Por outro lado, quando os elétrons migram da banda de valência para a banda de condução, ocasiona a formação de buracos na banda de valência, que podem, também, estar presente em níveis instáveis e, por meio de processos de relaxação, chegam ao topo da banda de valência (em um nível mais estável). Por fim, o processo fotoluminescente é finalizado com a recombinação do par elétron-buraco (que foi formado depois da excitação do material), quando esses relaxam no fundo de suas bandas de energia, emitindo fótons [76]. Esse processo está ilustrado no diagrama da Figura 2.11.

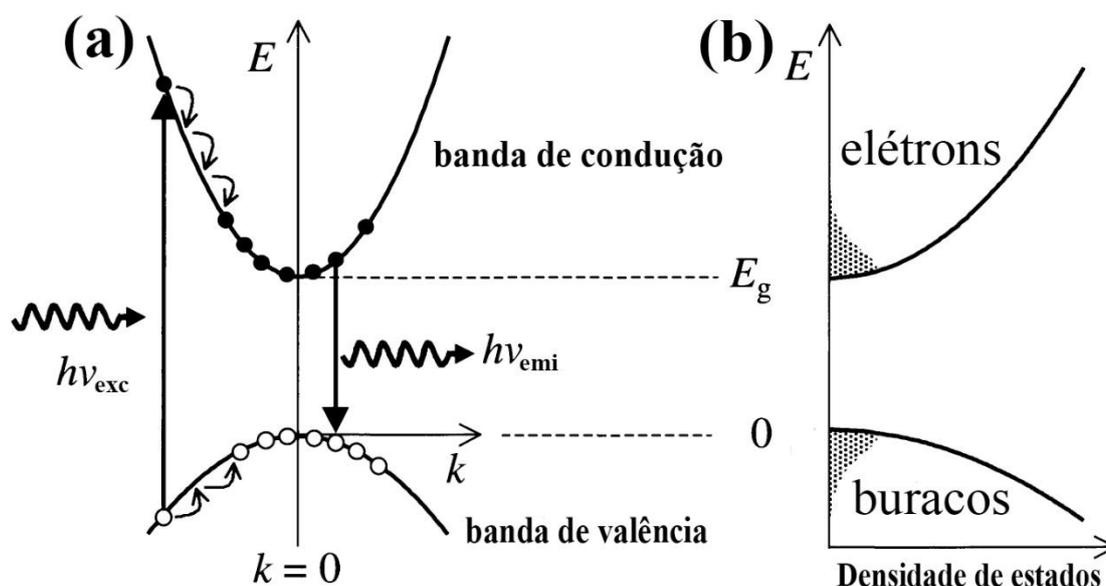


Figura 2.11: (a) Diagrama esquemático dos processos que ocorrem durante a fotoluminescência após a excitação com fótons de frequência ν_{exc} e (b) densidade de estados e ocupação de nível para os elétrons e buracos após a excitação óptica. Adaptada de [79].

A produção do par elétron-buraco depende de alguns fatores, tais como a temperatura da rede e condições experimentais. Outros fatores estão relacionados com os parâmetros gerais do material, como, por exemplo, a energia de ligação entre o elétron e um buraco por meio da interação Coulombiana.

O fóton é emitido quando o nível mais baixo da banda de condução está vazio, isso porque o princípio de *Pauli* não permite que dois férmions idênticos (no caso elétrons) ocupem o mesmo estado quântico simultaneamente, isto é, no mesmo nível de energia do estado excitado [79]. A FL também é classificada como fosforescência e fluorescência, de acordo com as definições mencionadas anteriormente para luminescência em geral.

A técnica de medida de FL para análise de uma amostra, que nos permite analisar os espectros de emissão e excitação, pode revelar bastantes informações sobre o material. Basicamente, essa técnica consiste em coletar a radiação que é reemitida pelo material após a excitação deste, analisando a mudança na intensidade e na forma da linha característica de emissão enquanto a frequência da radiação de excitação é variada. Entre as informações, acerca do material que podem ser extraídas por meio da espectroscopia de fotoluminescência, incluem a determinação dos processos de recombinação e transições eletrônicas presentes no composto; determinação sobre as características dinâmicas do material de estudo; além de fornecer noções sobre as energias dos modos vibracionais [80]. Além disso, a fotoluminescência é uma técnica capaz de identificar elementos presente na composição química do material, como por exemplo, as transições características dos átomos terras raras.

2.6 - O COMPOSTO YAG – *YTTRIUM ALUMINIUM GARNET*

Como uma consideração inicial, a estrutura geral de *garnet* é um composto com a fórmula química $A_3B_2C_3O_{12}$, em que A, B e C são íons metálicos, os quais podem ocupar diferentes sítios de simetria. O YAG foi descoberto em 1964 por *Geusic* e *Van Uitert*.

O fato de sua estrutura poder ser parcialmente substituída por íons trivalentes torna o composto aluminato de ítrio (*yttrium aluminium garnet*) um dos materiais mais apontado quando se trata de uma matriz hospedeira para laser do estado sólido, como no laser de neodímio

(YAG:Nd), muito utilizado desde 1964 em diversas áreas comerciais, militares, médicas e, mais recentemente, na remoção de tatuagens [81, 82].

Como já foi mencionado, esse material (YAG) possui uma estrutura cúbica, onde os parâmetros de rede α , β e γ são iguais a 90° (como mostrado na Tabela 2.2) e a , b e c são aproximadamente 12,008 Å. Além disso, a célula unitária do YAG dispõe de 160 átomos, distribuídos em uma estrutura ccc – cúbica de corpo centrado – a qual pertence ao grupo espacial $Ia-3d$. Dos 160 átomos presentes na célula, 24 são os íons de ítrio, onde cada um se liga a oito átomos de oxigênio em coordenadas que formam dodecaedros; os átomos de alumínio ocupam dois sítios diferentes, alguns ocupam 16 sítios com simetria tetraédrica enquanto que outros ocupam 24 sítios com uma simetria octaédrica. Por fim, os átomos de oxigênio ocupam 96 sítios, os quais estão coordenados com os íons de ítrio e alumínio na célula [81, 83]. Essa estrutura está ilustrada na Figura 2.12.

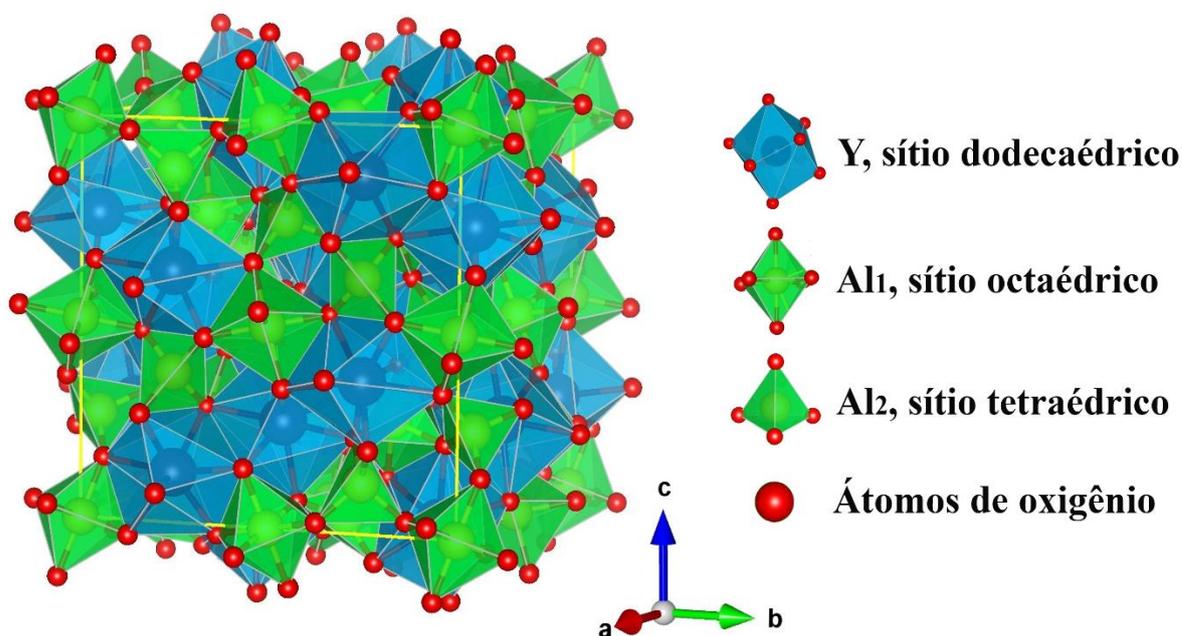


Figura 2.12: Estrutura da célula unitária do YAG, obtida através do programa VESTA [84].

Além da aplicação em laser de estado sólido, o YAG é bastante aplicado em revestimento térmico de diversos produtos, lentes ópticas, usado em uma variedade lâmpadas e outros dispositivos sólidos de iluminação, principalmente quando são inseridos íons dopantes

na sua rede [85]. Ainda mais, esse composto apresenta alta eficiência quântica, alto índice de refração, expansão térmica baixa e excelentes propriedades de resistência, como a estabilidade contra mudanças químicas e mecânicas, como o fato de não ser facilmente danificado pela radiação de um feixe de laser [1, 81].

Os defeitos mais atraentes nesse composto são causados, entre outras formas, pela utilização de íons de terras raras, como Ce^{3+} [1], Eu^{3+} [86] e Tb^{3+} [87], que são adicionados na sua rede hospedeira. Devido aos íons terras raras dopantes deste trabalho (Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) possuírem raios iônicos muito próximos ao raio iônico do ítrio, fato que pode ser verificado na Tabela 2.4, espera-se que esses íons dopantes substituam o íon de ítrio nos sítios dodecaédricos na rede hospedeira YAG. Outros fatores também influenciam o sítio do ítrio ser um bom hospedeiro de íons terras raras, como similaridade química, o ítrio também é uma terra rara, sua valência e o número de coordenação.

Atualmente, uma das principais aplicações dos cintiladores é na física nuclear e de alta energia. A demanda nos experimentos no LHC - *Large Hadron Collider* - tem estimulado a busca por materiais cintiladores promissores, que atendam alguns requisitos como alta densidade, rápida resposta e emissão da radiação mais intensa, determinando dessa forma, uma boa relação sinal-ruído [88]. O YAG dopado com cério (YAG:Ce) é um dos materiais mais favoráveis para aplicação como cintiladores de radiação, pois apresenta uma alta luminescência[88]. Além disso, ele foi usado como sensor de imagem em microscópios eletrônicos de varredura [89] e tem sido estudado com a finalidade de ser usado em diodos emissores de luz branca (WLED) [1].

Nos últimos anos, muitos esforços e dedicação foram feitos para aperfeiçoar a resolução de diversos *displays* de alta resolução. Para isso, vários pesquisadores têm se empenhado para melhorar as propriedades e o controle das características das partículas de fósforo que são empregadas nesses *displays*. Nesse contexto, os materiais YAG foram amplamente estudados como uma aplicação nesses *displays* fluorescentes e eletroluminescentes de alta resolução [90, 91]. Os fósforos mais aplicados em dispositivos de exibição (por meio de emissão de campo), tubos de raios catódicos e monitores de tela plana são baseados em YAG dopado com íons de európio (YAG:Eu³⁺). Isso se deve, entre outros motivos, à sua longa vida, à sua estabilidade nas condições de alta irradiação, como um feixe de elétrons, e à sua intensidade de emissão óptica [90, 92].

Quando a estrutura *garnet* de ítrio e alumínio é dopada com íons de térbio (YAG:Tb³⁺), o cristal apresenta propriedades de luminescência bastante insensíveis à variação de temperatura, além de se mostrar com pouca tendência de saturação em altas excitações de correntes. Ainda mais, o YAG:Tb³⁺ é um fósforo com uma banda de emissão estreita, possibilitando a aplicação em equipamentos de exibição com ótimo contraste, em ambientes de alta iluminação [93].

A produção de cristais do hospedeiro YAG tem se dado, durante décadas, por meio de crescimento de cristais, como a técnica de *Czochralski* [94, 95]. Porém, essa técnica apresenta sérios problemas, como grandes tensões durante o processo, necessidade de aquecimento do cristal crescido e possível segregação dos constituintes [96]. Empregando esse método, *Kamaruddin et al.* obtiveram partículas entre 70mm e 30mm de diâmetro, aplicando uma tensão de 2500mV em 1 hora [19].

O método de reação de estado sólido é frequentemente utilizado na síntese do YAG. No entanto, essa técnica, que utiliza uma mistura de óxidos de ítrio e alumínio, exige temperaturas superiores a 1600 °C e longos intervalos de tempo, para que se obtenha a fase pura sem a coexistência de fases espúrias, como YAP, YAM, entre outras [20]. É conhecido na literatura que a demanda por altas temperaturas leva a um aumento no tamanho das partículas. A amostra obtida por esse método apresenta partículas de tamanho grande e morfologia irregular, fato que pode trazer influências negativas sobre as propriedades luminescentes [97]. Utilizando esse método, *Ikesue et al.* obteve partículas de YAG que mediam cerca de 50 µm, com um tratamento térmico de 1750°C durante 20 horas [98].

Com o intuito de otimizar os processos de produção de partículas YAG em temperaturas e tempos menores, ao longo dos anos foram sendo desenvolvidas diversas rotas químicas úmidas. O processo glicotérmico alcançou sucesso na síntese de cristais de Y₃Al₅O₁₂, os quais foram obtidos utilizando uma temperatura de 1000°C, com tamanhos médios de 30 nm [22].

Outra rota bastante citada na literatura é a de co-precipitação. Utilizando essa técnica, *Zhang e Yu* sintetizaram pós de YAG adicionando à solução bicarbonato de amônio como agente precipitante, além de polietileno glicol e sulfato de amônio como estabilizadores. Eles observaram que a presença dos agentes influenciou na dispersão das partículas [25]. Em outro trabalho, os autores empregaram esse método utilizando uma razão de água-álcool como solvente precipitante e concluíram que o álcool desempenha o mesmo papel que os surfactantes,

observando que na medida em que a quantidade de álcool aumenta, os pós ficaram mais dispersos [24]. Algo em comum nesses dois trabalhos foi o tempo e a temperatura de síntese, 900°C durante 2 horas,

No trabalho de *Hassanzadeh-Tabrizi* [26] foi reportado a produção de YAG:Ce através do método *Pechini*. A fase pura foi obtida à temperatura de 800°C durante 3 horas, com o tamanho médio de partículas cerca de 70 nm. *Wu et. al.* [28] relataram um método de combustão relativamente rápido, a uma temperatura de 580°C. Um empecilho dessa técnica é a grande quantidade de defeitos que são criados na rede, pois durante a síntese ocorre uma cristalização rápida. Em outro trabalho, os cristais de $Y_3Al_5O_{12}$, bem dispersos foram sintetizados com sucesso através de um método hidrotérmico, por meio de um tratamento térmico de 300°C durante 24 horas. O tamanho médio das partículas estavam entre 270 – 300 nm [29].

Por fim, o método sol-gel tem despertado bastante interesse dos pesquisadores que trabalham com YAG, isso se deve a todas as vantagens, descritas na seção 2.3, que essa técnica oferece. Por meio dessa rota, no trabalho de *Hassanzadeh-Tabrizi* foi exposto um procedimento sol-gel modificado, obtendo a fase YAG a partir de 800°C durante 3 horas. O tamanho médio das partículas foram de 50 nm [30]. No trabalho de *Hora et. al.* foram sintetizados nanofósforos à temperatura de 1000°C durante 2 horas. Neste trabalho mostrou-se a influência do agente quelante nas propriedades estruturais e luminescentes do YAG [65].

Frequentemente, a luz branca é gerada por diferentes abordagens: um LED azul, combinado com fósforos amarelos; um dispositivo composto por LEDs vermelhos, verde e azuis, conhecido como um sistema *RGB*, bastante utilizado em monitores; ou ainda, uma combinação de um LED ultravioleta com fósforos azuis e outro fósforo, este último pode ser amarelo, vermelho ou verde [1]. Desse modo, o estado da arte é buscar materiais cristalinos, baseados no composto $Y_3Al_5O_{12}$, dopados com elementos terras raras, para serem amplamente aplicados como: i) WLED – diodo emissor de luz branca – que são bastante aplicados em telas e iluminações gerais; ii) e em dispositivos de transmissão de dados, como em VLC (comunicação de luz visível), OWC (comunicação óptica sem fio) e Li-Fi¹³ [99]. Além disso, almeja-se a otimização da relação energia-eficiência desses LEDs, como também a vida útil

¹³ Uma tecnologia que promete ser 100 vezes mais rápida que a rede Wi-Fi atual.

desses fósforos utilizados, que podem envelhecer facilmente, afetando negativamente, não só as propriedades e eficiência luminosa, mas também a coordenação das cores [100].

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para realizar a preparação das amostras do YAG, dopadas com európio, cério, térbio e co-dopada com estrôncio, utilizando a glicose como agente polimerizante, foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de ítrio hexahidratado, nitrato de alumínio, nitrato de európio, nitrato de cério, cloreto de térbio, nitrato de estrôncio e glicose anidra. A Tabela 3.1 traz a descrição de todos os reagentes utilizados nesse trabalho.

Tabela 3.1: Detalhamento dos reagentes empregados no processo químico de produção das amostras de YAG dopadas e co-dopadas.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	M.M. (g/mol)	Marca
Nitrato de ítrio	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,80	380,02	Sigma-Aldrich
Nitrato de alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,99	375,13	Sigma-Aldrich
Nitrato de európio	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,99	428,05	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,99	434,22	Sigma-Aldrich
Cloreto de térbio	$TbCl_3 \cdot 6H_2O$	99,99	373,38	Sigma-Aldrich
Nitrato de estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	99,99	211,63	Sigma-Aldrich
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	$\geq 99,50$	180,16	Neon

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

A produção das amostras se deu por meio do método sol-gel modificado, que seguiu, essencialmente, três procedimentos principais. Primeiramente, foram feitos os cálculos estequiométricos utilizando as massas molares dos reagentes (que estão presentes na Tabela

3.1) e do composto que se deseja formar, o YAG. Com esse procedimento foram obtidas as massas (em grama) de cada reagente que deveriam ser adicionadas ao solvente. Logo em seguida, essas massas foram medidas em uma balança de precisão e, posteriormente, todas elas foram adicionadas, simultaneamente, em 20 ml de água destilada, inclusive a glicose. A esta etapa a solução se encontra na fase sol.

Para o estudo dos efeitos provocados pela concentração de glicose nas propriedades estruturais e ópticas do YAG, as proporções molares de glicose utilizadas foram calculadas em relação ao número de mols total do composto. Para isso, as amostras foram preparadas utilizando um fator de proporcionalidade molar, que governa as várias concentração de glicose, indicado pela expressão 3.1:

$$m_{glicose} = [F] * [\text{número de mols}] * [\text{massa molar da glicose}] \text{ g} \quad (3.1)$$

onde a $m_{glicose}$ é a massa da glicose, em gramas, e F é o fator de proporção molar, que assumiu os seguintes valores: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0 e 10,0. Para essas amostras, a concentração dos íons TR's dopantes (Eu, Ce e Tb) foi mantida fixa em cada amostra, levando em conta o cômputo estequiométrico $Y_{2,99}Al_5O_{12}: TR_{0,01}$ (TR = Eu, Ce, Tb).

Para o estudo dos efeitos causados pelo co-dopante nas características estruturais e luminescentes do YAG, as amostras foram dopadas com uma concentração fixa de európio e preparadas com uma proporção molar de glicose única, estabelecida para um fator de proporção molar igual a 2,0. As concentrações do co-dopante seguiram um cálculo estequiométrico baseado conforme a regra:



Assim, para essas amostras foram alteradas apenas a quantidade de íons de estrôncio. Os valores assumidos por "x" na expressão 3.2 foram: 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,07 e 0,10. As etapas de produção para esses compostos estão esquematizadas no fluxograma presente na Figura 3.1.

Na segunda etapa, a solução composta pelos reagentes misturados com a água, entra na fase de formação das cadeias poliméricas. Essa solução é colocada sob agitação em um becker e este sobre uma chapa aquecedora a uma temperatura de 100 °C, com o objetivo de evaporação

da água, onde ocorre a transição de sol para gel. Depois de aproximadamente 3 horas em processo de secagem, boa parte da água foi evaporada e a solução fica mais viscosa e consistente, finalizando o processo de secagem. Ao fim dessa etapa dizemos que ocorreu a formação do gel. Esses passos estão ilustrados na Figura 3.1.

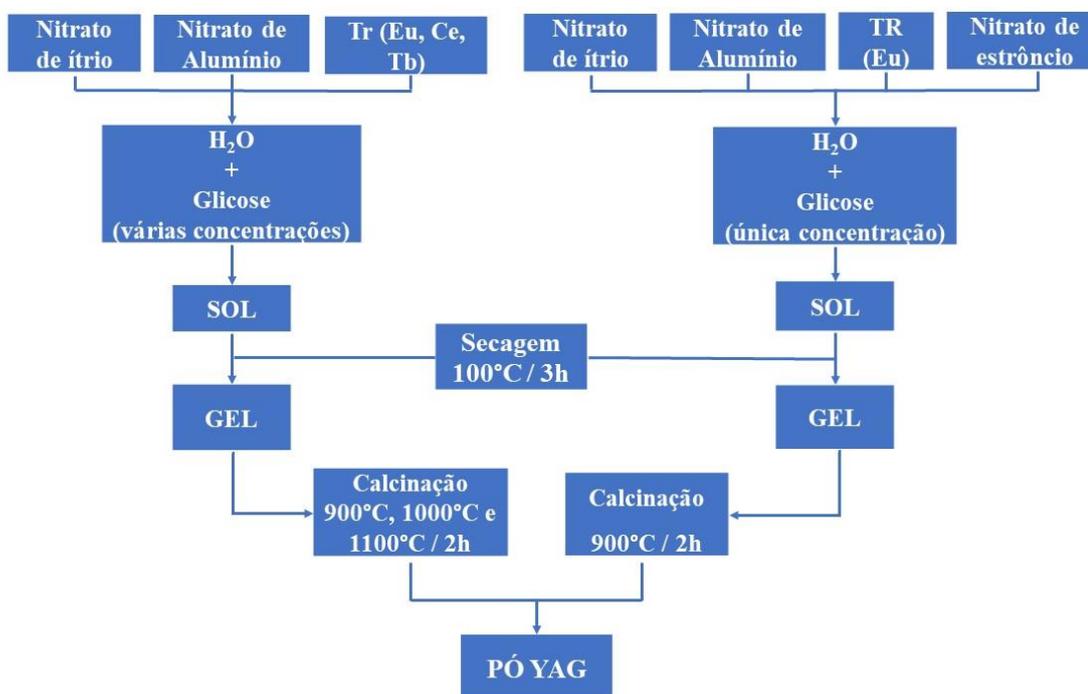


Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese de todas as amostras de YAG, utilizando os reagentes apresentados na Tabela 3.1.

Por último, a terceira etapa é caracterizada pela calcinação do precursor (o gel). O xerogel é colocado no cadinho e levado ao forno para os diversos tratamentos térmicos. Para isso, foi utilizado um forno de marca *VRC-LEXUS* e as condições térmicas aplicadas foram de 900, 1000 e 1100 °C, durante 2 horas, com a finalidade de retirar a parte orgânica presente no precursor e a formação da fase cristalina. A taxa de aquecimento utilizada pelo forno foi de 3 °C por minuto para todos os casos. Após a retirada da amostra do forno, elas passaram pelo processo de macerar, com o propósito de deixar, ao máximo, o pó uniforme. Todas as amostras seguiram esses procedimentos, variando apenas, a massa de glicose ou a massa do co-dopante, de acordo com a amostra desejada. Após esses procedimentos, as amostras estavam prontas em

forma de um pó predominantemente branco, como mostrada na Figura 3.2. Depois disso, elas seguiram para as análises estruturais e luminescentes.

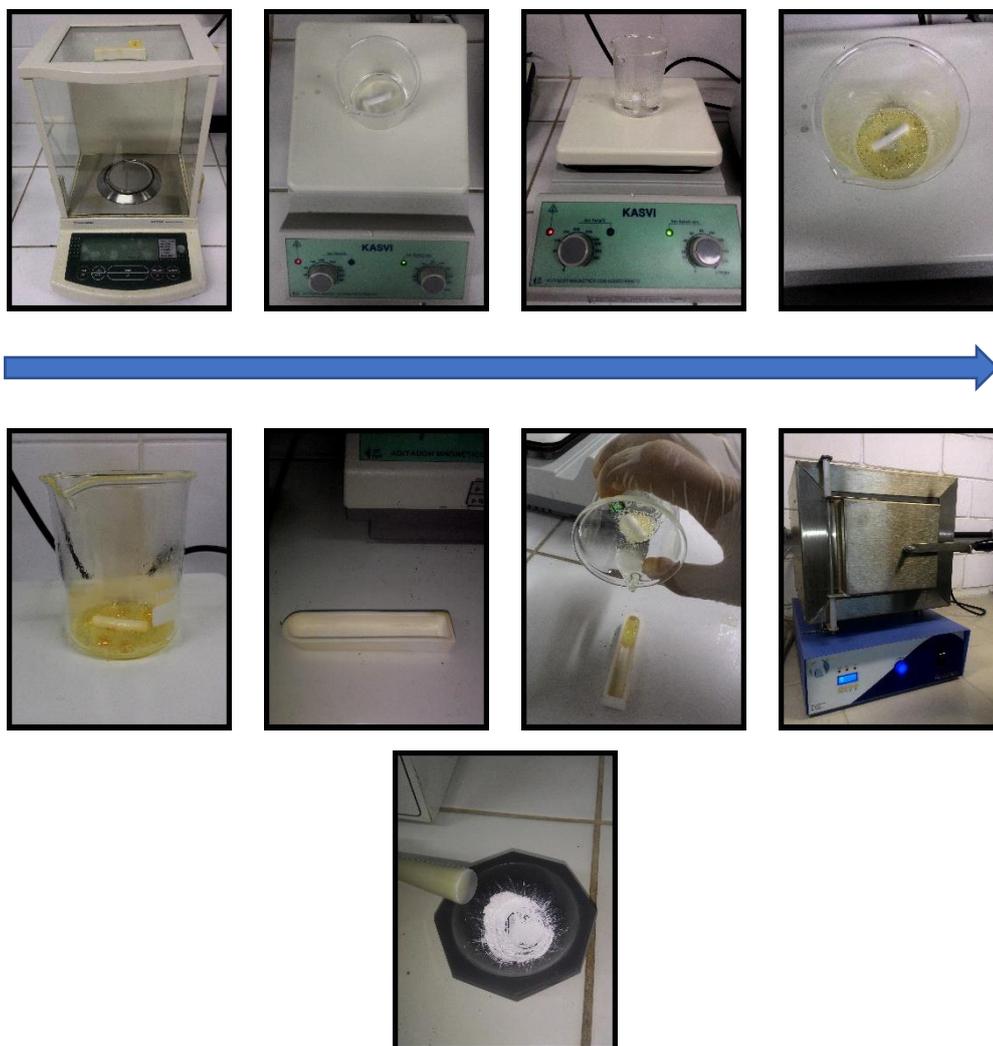


Figura 3.2: Esquemática da sequência dos procedimentos aplicados na produção do YAG por meio do método SG modificado.

3.2 - MEDIDAS DE DRX

Após a obtenção das amostras na forma de pó, medidas de DRX foram realizadas com o objetivo de analisar a fase cristalina formada. Essa técnica, que foi a utilizada para caracterização estrutural, foi detalhada teoricamente na seção 2.2.1. Todas as medidas foram realizadas utilizando o difratômetro *EMPYREAN SERIES 2* da *Panalytical*, configurado com

geometria Bragg-Brentano, localizado no Laboratório de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campus Prof. Alberto Carvalho. O difratômetro possui um tubo de Cu com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,5419 \text{ \AA}$ e foi empregado usando uma corrente de 40mA e uma tensão de 40KV. Todas as medidas foram efetuadas com este difratômetro operando num intervalo 2θ de 20° a 80° , com um passo angular 2θ de $0,013^\circ$. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. A Figura 3.3 mostra o equipamento que foi utilizado e algumas de suas partes.

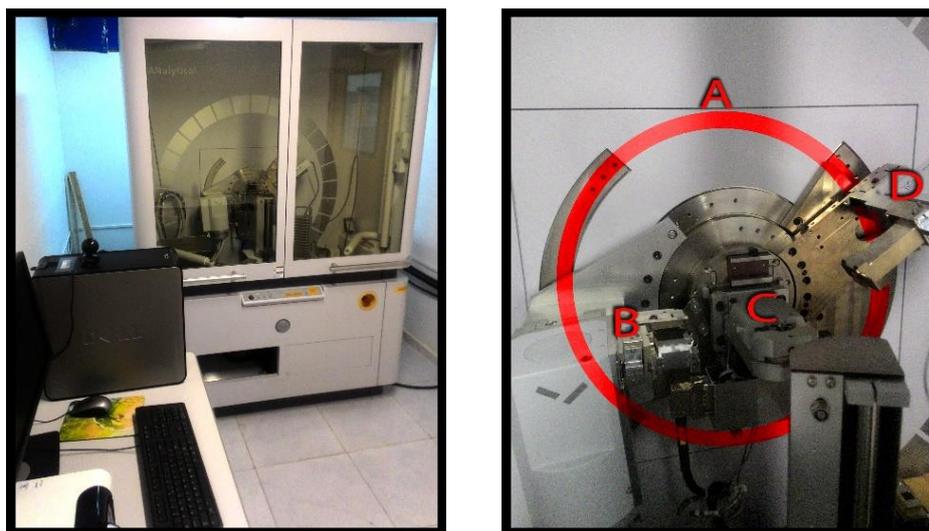


Figura 3.3: Difratômetro utilizado em todas as medidas. A – Raio de giro do goniômetro, movendo -se apenas da metade para cima desse círculo; B – tubo de raios X; C – porta amostras; D – detector dos raios X difratados.

Após a realização das medidas, os resultados obtidos são gráficos da intensidade em função da posição angular 2θ . Com esses padrões foram feitas as análises qualitativas, que essencialmente é uma comparação da intensidade e a posição dos picos entre os padrões experimental e teórico fornecido por *Emiraliiev et. al.* (ICSD: 20090) [83]. A análise qualitativa foi feita por meio do *software Match!*, versão 2.4.7, distribuído pela *Crystal Impact*¹. Além disso, também foi utilizado os padrões encontrados no banco de dados cristalográficos ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*, para conferir a semelhança entre os dois difratogramas. O propósito desses procedimentos é de identificar a formação da fase desejada e de possíveis

¹ Disponível na página: < <http://www.crystalimpact.com/match/>>.

fases espúrias que poderiam estar presentes no material. Já as informações quantitativas da estrutura foram obtidas por meio do refinamento *Rietveld*.

3.3 - REFINAMENTO *RIETVELD*

Com o propósito de analisar de forma mais profunda a estrutura e extrair mais informações dela por meio da medida de DRX, tais como parâmetros de rede e a largura à meia altura, foi realizado o refinamento *Rietveld* após a obtenção dos difratogramas. Esse método, que foi detalhado na seção 2.2.2, foi realizado por meio do *software* livre *FullProf*², versão *July-2017*. 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, que estão disponíveis no banco de dados cristalográficos ICSD, adquiridas através do arquivo com extensão *.cif*. O arquivo do padrão experimental geralmente é no formato *xy*, com extensão *.dat*.

Após esse procedimento, utiliza-se a ferramenta *WinPLOTR* dentro da própria plataforma do programa e, posteriormente, faz-se rodar o programa do método *Rietveld*. A cada ciclo, o programa vai realizando os cálculos da curva gerada, de forma que esta se ajuste a curva experimental. Na Figura 3.4 são mostrados os principais passos para realizar o refinamento com o *FullProf*.

A sequência dos parâmetros que foram refinados durante o processo seguiu a ordem da sequência presente na Tabela 2.3, descrita na seção 2.2.2. Diversas informações da estrutura foram obtidas após a realização do refinamento. Tais informações foram encontradas nos arquivos de saída do programa. Entre eles, está o arquivo com extensão *.OUT*, que é o principal dos arquivos de saída, o qual contém todas as informações. Outros arquivos também são utilizados para obter informações da estrutura, como o arquivo de extensão *.HKL* e o próprio arquivo *.pcr*.

² Disponível na página <<https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>>.

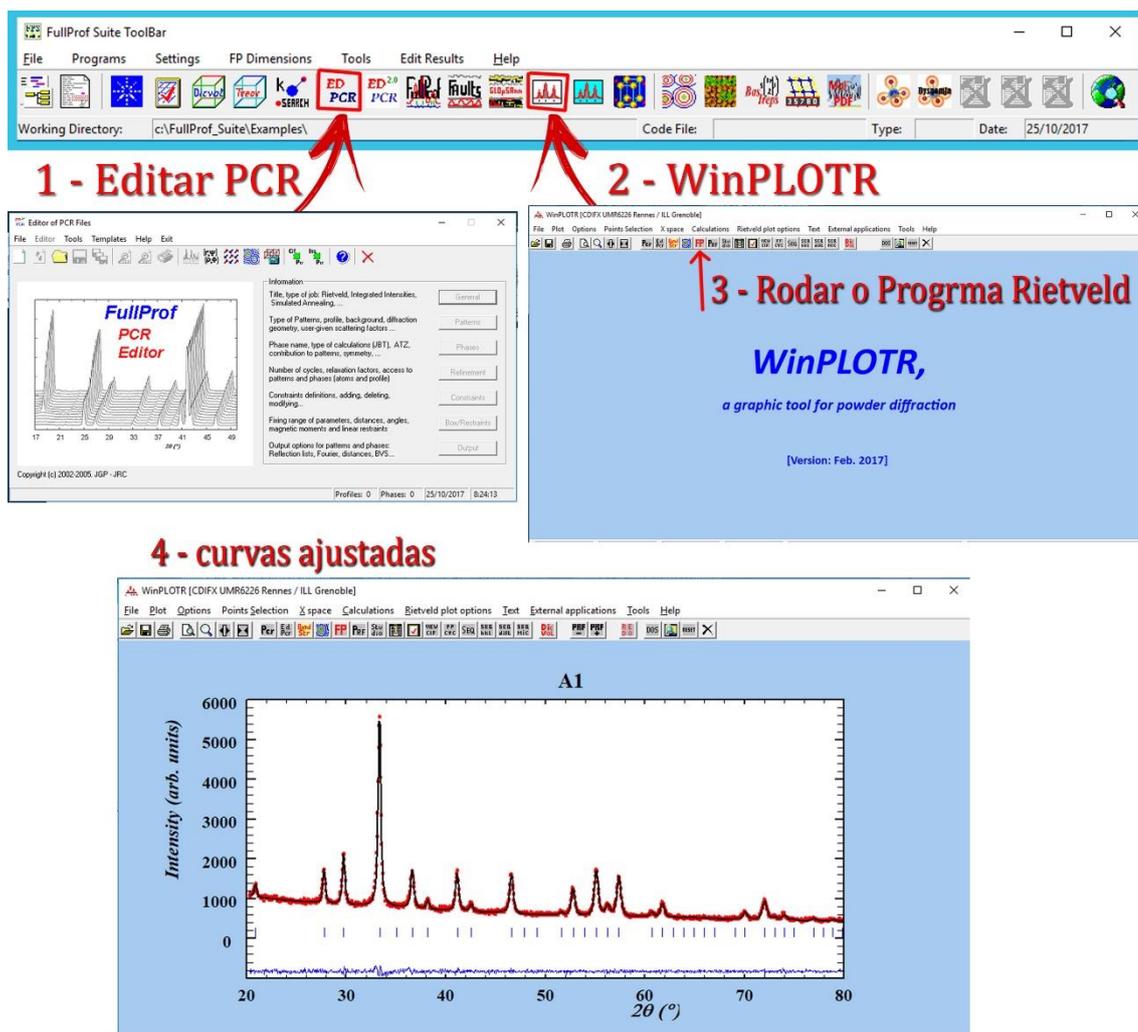


Figura 3.4: Sequência básica da utilização do programa *FullProf* para a realização do refinamento *Rietveld*.

3.4 - MEDIDAS DE FL

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Química Multiusuário II (CLQM - II), localizado no departamento de química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), campus Prof. José Aloísio de Campos. Para isso foi utilizado um espectrofluorímetro de modelo FP-8600, distribuído pelo fabricante *Jasco Parts Center*. O espectrofluorímetro é equipado com uma lâmpada de xenônio, 150 W, padrão de *Rhodamine B* e com um sistema fotométrico, que utiliza luz monocromática para monitorar a saída da intensidade da lâmpada. Além disso, para a realizar as medidas, foi utilizado um suporte de modelo FDA – 808, usado para analisar compostos em forma de pó. O *software* utilizado para

a interpretação dos dados enviados do espectrofluorímetro para o computador foi o *user-friendly Spectra Manager™ II*.

Para todas as amostras, as medidas foram feitas com bastante controle na quantidade de massa utilizada. Além disso, as medidas foram feitas em temperatura ambiente. Na Tabela 3.2 são mostrados os parâmetros aplicados ao equipamento durante a realização das medidas de excitação e emissão das amostras. 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 3.2: Detalhamento dos parâmetros utilizados no espectrofluorímetro para a realização das medidas de fotoluminescência. das amostras de $Y_3Al_5O_{12}$ dopadas com európio, cério, térbio e co-dopadas com estrôncio.

Parâmetros	Európio	Cério	Térbio	Európio c/ Estrôncio
Comprimento de onda de excitação*	220 nm	451 nm	273 nm	220 nm
Comprimento de onda de emissão**	592 nm	525 nm	544 nm	592 nm
Largura da fenda p/ radiação incidente	2,5 nm	2,5 nm	5 nm	2,5 nm
Largura da fenda p/ radiação detectada	2 nm	5 nm	2 nm	2 nm
Resposta	20 msec	20 msec	20 msec	20 msec
Sensibilidade	Média	Baixa	Baixa	Média
Intervalo de dados	0,2 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,2 nm
Velocidade de varredura	20 nm/min	100nm/min	100 nm/min	20 nm/min
Faixa observada na emissão	570 - 730 nm	460 - 750 nm	300 - 700 nm	570 - 730 nm
Faixa observada na excitação	200 - 420 nm	300 - 515 nm	200 - 350 nm	200 - 420 nm

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

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

Na Figura 3.5 é exibido o equipamento que foi utilizado para a realização de todas as medidas de fotoluminescência que serão apresentadas neste trabalho. Os dados obtidos foram

analisados e plotados em forma de gráficos, os quais foram feitos por meio do programa *OriginPro 2015 – Graphing & Analysis*, disponibilizado por *OriginLab*, na página <<http://originlab.com/>>.



Figura 3.5: Espectrofluorímetro utilizado para realização das medidas de fotoluminescência.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE NO YAG

Após os procedimentos experimentais para produzir todos os materiais dopados com íons TR's, variando a concentração de glicose, e os composto co-dopados produzidos com uma concentração de glicose fixa, o estudo de todos eles foi feito por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), para caracterização estrutural, e a técnica de medida de fotoluminescência, para caracterização óptica. Nesta primeira seção serão mostrados e discutidos apenas os resultados dessas medidas para as amostras dopadas com íons TR's (Eu, Ce e Tb) e produzidas utilizando diferentes concentrações de glicose.

4.1.1 - YAG dopado com Európio

4.1.1.1 - Medidas de difração e raios X (DRX)

Esta técnica de difração de raios X foi utilizada para, primeiramente, identificar a fase cristalina presente em cada amostra e, em seguida, extrair as informações estruturais do composto por meio do refinamento *Rietveld*.

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são apresentados os padrões experimentais de difração de raios X para as amostras de YAG dopadas com európio, que foram produzidas em diferentes temperaturas. Nas três figuras, a concentração de glicose variou com as seguintes proporções molares: 0,5; 1; 1,5; 2; 5; 10. Os compostos que estão relacionados à Figura 4.1 foram calcinados a uma temperatura de 1100 °C, durante 2 horas. Já as amostras referentes às medidas nas Figuras 4.2 e 4.3 foram sintetizadas em 1000 e 900 °C, respectivamente, durante 2 horas. Além de estudar a influência da concentração da glicose e do co-dopante nas propriedades do YAG, foi

investigado os possíveis efeitos provocados devido a mudança da temperatura de calcinação, isto é, também foi estudado o efeito térmico nesses compostos.

É importante ressaltar que neste trabalho conseguimos obter o material YAG, pelo método sol-gel modificado, em uma temperatura de 900 °C, que é bastante inferior a outras temperaturas frequentemente relatadas na literatura.

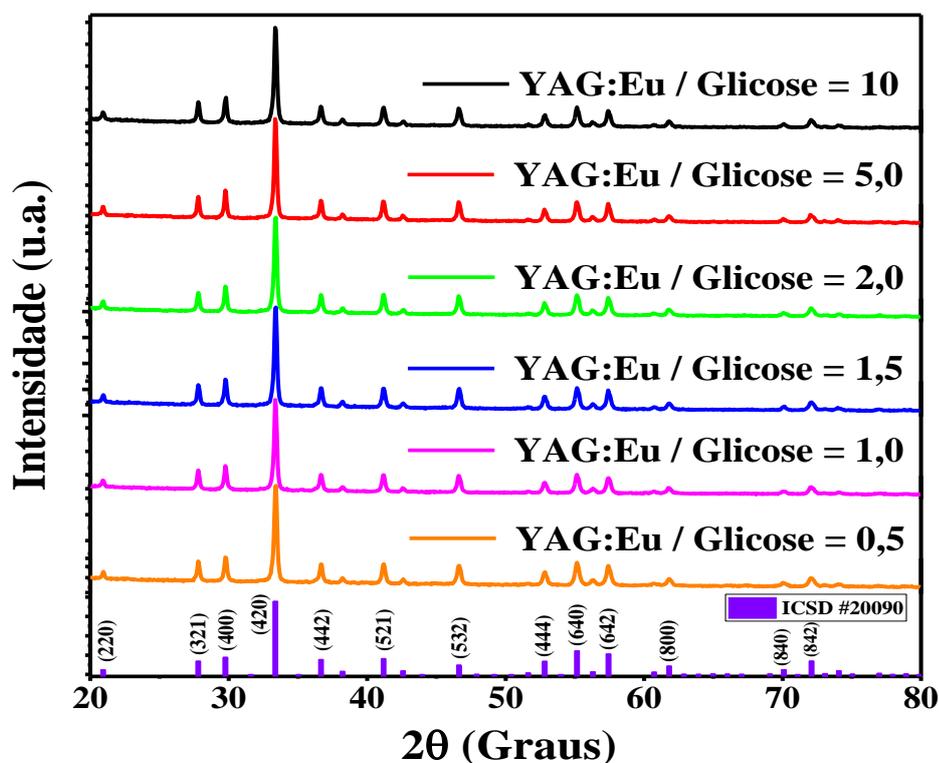


Figura 4.1: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C durante 2h.

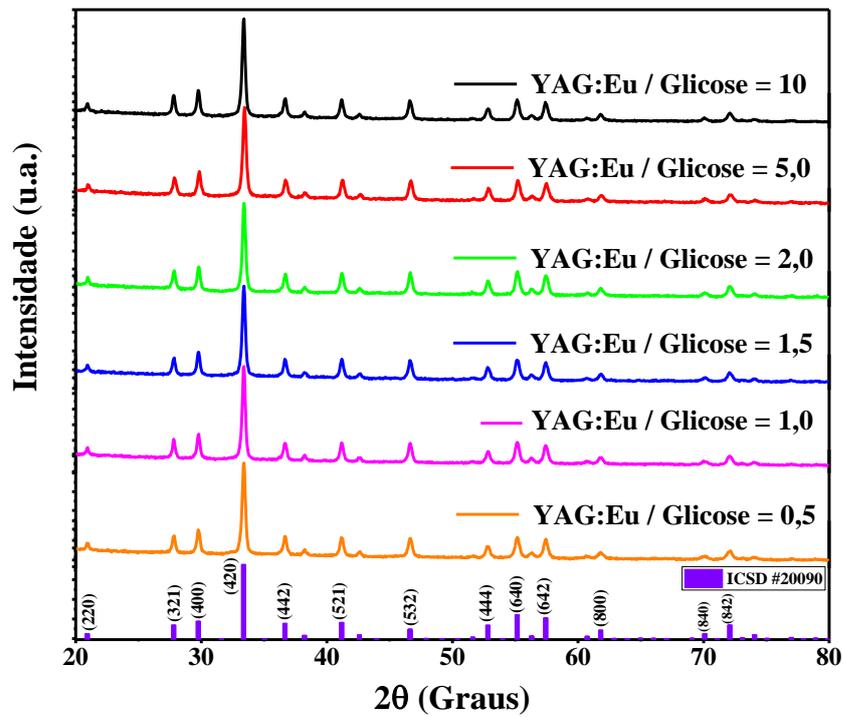


Figura 4.2: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h.

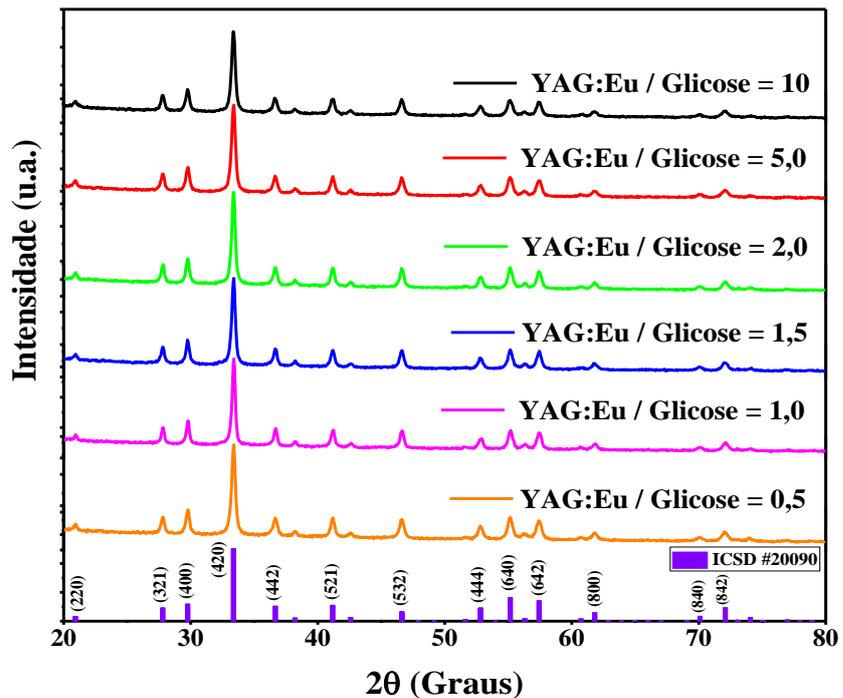


Figura 4.3: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h.

Em todos os casos, os difratogramas confirmaram que foi possível obter a fase cristalina única do YAG, que foi confirmada por meio de uma verificação comparativa entre as intensidades e as posições dos picos de difração dos padrões obtidos experimentalmente, com o padrão teórico fornecido por *Emiraliiev et. al.* (ICSD: 20090) [83]. Essas análises qualitativas dos padrões experimentais e teóricos foram auxiliadas com a utilização do *software Match!*.

Também foi possível observar, por meio dessas medidas, que a redução da temperatura não influenciou na composição das amostras, sendo possível obter uma única fase, YAG, para a menor temperatura. Esse fato confirma os resultados de alguns trabalhos na literatura, como nas publicações de *Meidan et. al.* [97], *Zhang et. al.* [100], *Xiaowu He et. al.*[1], entre outros, que apontam que o início da cristalização do YAG ocorre em torno de uma faixa que vai de 900 - 1000 °C.

Com isso, é importante ressaltar que o método de produção utilizado neste trabalho, o processo sol-gel, foi bastante eficiente para obter o material desejado, uma vez que foram utilizados reagentes de baixo custo e temperaturas abaixo daquelas frequentemente relatadas na literatura para obter a fase cristalina YAG sem a presença de fases espúrias, como mostrado por *Hsu et al.* [101], que obteve o YAG:Eu cristalino em temperaturas acima de 1100 °C, durante 4 horas.

4.1.1.2 - Refinamento *Rietveld*

Após a obtenção dos difratogramas, foi realizada uma análise quantitativa. A metodologia utilizada foi o refinamento *Rietveld*. Para esse procedimento foi utilizado o programa *Fullprof*.

Os gráficos dos ajustes obtidos, por meio do refinamento *Rietveld*, para as amostras dopadas com európio são mostrados nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Nesses gráficos, as curvas dadas pelos pontos pretos representam os dados experimentais, a linha vermelha corresponde ao padrão calculado através do refinamento, enquanto que a linha azul é a diferença entre os valores experimentais e os valores calculados.

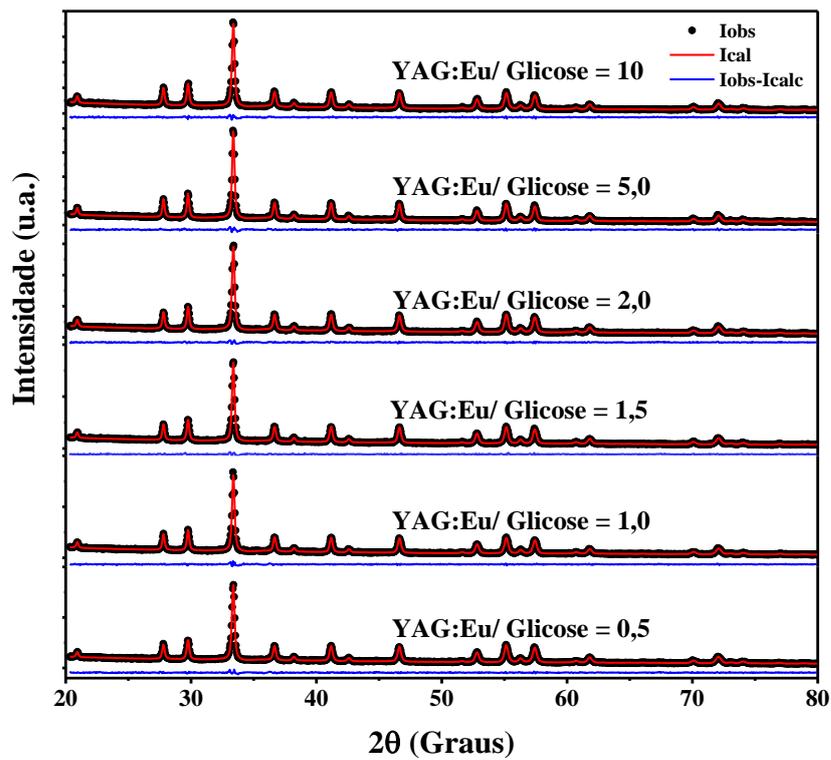


Figura 4.4: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} , calcinadas em $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas.

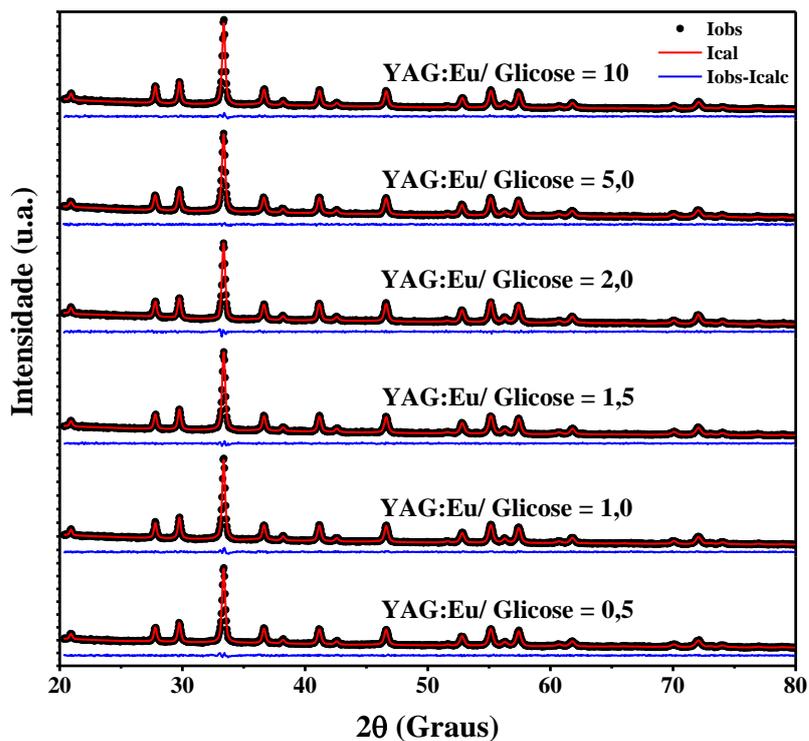


Figura 4.5: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} , calcinadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas.

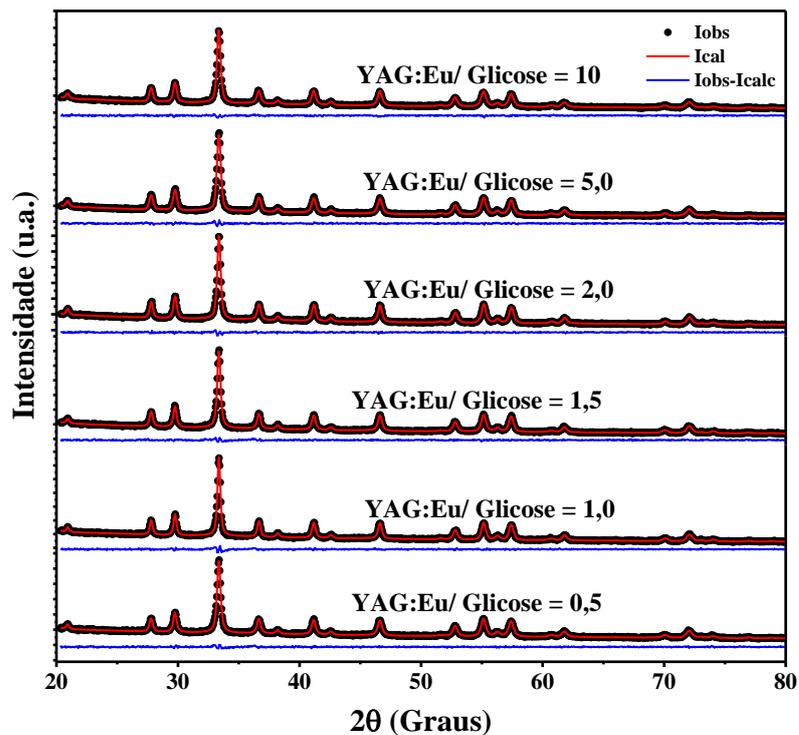


Figura 4.6: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} , calcinadas em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas.

No nosso estudo, como já foi relatado, adotamos que os íons dopantes de Eu^{3+} (raio iônico $1,066\text{ \AA}$) são incorporados no sítio dodecaedro do Y^{3+} (raio iônico $1,019\text{ \AA}$) na rede hospedeira, principalmente porque os raios iônicos desses átomos são semelhantes. Além disso, o ítrio possui uma similaridade química com o európio, entre outros aspectos já citados na seção 2.6.

Podemos destacar que todos os refinamentos executados, exibidos da Figura 4.4 a 4.6, foram bastante satisfatórios, pois, visivelmente, mostrou-se uma diferença mínima entre as curvas experimentais e calculadas, apresentando bons valores para os fatores de qualidade, como o $\chi^2 \approx 1$. Para todos os refinamentos foram utilizados os padrões de DRX experimentais, que foram mostrados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, juntamente com as informações teóricas fornecidas por *Emiraliev et. al.* (ICSD: 20090) [83]. Foi através do refinamento *Rietveld* que extraímos algumas informações estruturais dessas amostras dopadas com Eu^{3+} , para as diferentes concentrações de glicose e condições de calcinação. Entre essas informações, podemos mencionar os parâmetros de rede e o volume da célula unitária. Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 são mostrados alguns desses dados da estrutura que foram citados. Também nessas tabelas

encontram-se os indicadores de qualidade, todos eles, para as amostras dopadas com Eu^{3+} (variando a concentração de glicose).

Tabela 4.1: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento *Rietveld*, para as amostras YAG:Eu³⁺, calcinadas à 1100 °C por 2 horas.

Amostra	<i>a, b, c</i> (Å)	Volume (Å ³)	χ^2
YAG:Eu/Glicose=0,5	11,9991	1727,6322	1,159
YAG:Eu/Glicose=1,0	11,9969	1726,6589	1,289
YAG:Eu/Glicose=1,5	11,9984	1727,2977	1,241
YAG:Eu/Glicose=2,0	11,9971	1726,7458	1,172
YAG:Eu/Glicose=5,0	11,9979	1727,0828	1,287
YAG:Eu/Glicose=10	11,9975	1726,9410	1,228

Tabela 4.2: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento *Rietveld*, para as amostras YAG:Eu³⁺, calcinadas à 1000 °C por 2 horas.

Amostra	<i>a, b, c</i> (Å)	Volume (Å ³)	χ^2
YAG:Eu/Glicose=0,5	12,0008	1728,3458	1,104
YAG:Eu/Glicose=1,0	12,0001	1728,0293	1,086
YAG:Eu/Glicose=1,5	11,9994	1727,7388	1,050
YAG:Eu/Glicose=2,0	12,0014	1728,6161	1,052
YAG:Eu/Glicose=5,0	12,0028	1729,1959	1,020
YAG:Eu/Glicose=10	11,9984	1727,3151	1,020

Tabela 4.3: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento *Rietveld*, para as amostras YAG:Eu³⁺, calcinadas à 900 °C por 2 horas.

Amostra	<i>a, b, c</i> (Å)	Volume (Å ³)	χ^2
YAG:Eu/Glicose=0,5	12,0021	1728,9271	1,021
YAG:Eu/Glicose=1,0	11,9992	1727,6388	1,240
YAG:Eu/Glicose=1,5	12,0002	1728,0656	1,125
YAG:Eu/Glicose=2,0	11,9969	1726,6683	1,017
YAG:Eu/Glicose=5,0	11,9997	1727,8893	1,030
YAG:Eu/Glicose=10	12,0012	1728,5106	1,013

Deste modo, através das tabelas anteriores, é possível observar que, assim como no volume da célula unitária, houve uma leve diminuição nos valores dos parâmetros de rede a , b e c em relação aos valores teóricos fornecidos por *Emiraliiev et al.* (12,008 Å), quando as amostras foram dopadas com európio e à medida que a temperatura aumentou. Por um lado, tal comportamento de uma ligeira redução desses valores não era esperado, já que o raio iônico do európio (1,066 Å) é maior que do ítrio (1,019 Å). Em contrapartida, na literatura já é relatado a diminuição desses parâmetros com o aumento da temperatura [1]. A variação da quantidade de glicose modificou ligeiramente os valores dos parâmetros de rede, mas podemos concluir que essas variações não são significantes.

4.1.1.3 - Tamanho do Cristalito

Na Tabela 4.4 são exibidos os valores do tamanho dos cristalitos para todas as amostras dopadas com európio, variando a concentração de glicose e calcinadas em diferentes temperaturas. Para obtenção desses tamanhos foram utilizados os valores da largura a meia altura dos picos, por meio dos refinamentos correspondentes as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Nesses cálculos, utilizamos o valor para a constante de deformação da equação de *Scherrer*, $k = 0,9$, que é o valor quando consideramos as partículas esféricas. Tomamos esse valor com base em alguns trabalhos da literatura que estudaram a morfologia das partículas [86, 91, 102], mostrando que eram esféricas. Assim, supomos que as partículas das amostras produzidas neste trabalho também seriam esféricas.

É fácil notar que a concentração de glicose não influenciou de forma significativa no tamanho do cristalito. No entanto, foi notável que nas medidas de DRX o aumento da temperatura levou a um aumento da cristalinidade das amostras, as quais apresentaram-se com picos mais bem definidos - mais intensos e estreitos - circunstância esta, que está relacionada com a cristalinidade do material e com o tamanho das partículas.

Deste modo, foi possível constatar que o aumento da temperatura influenciou bastante no tamanho dos cristalitos, pois quando a temperatura foi elevada, o tamanho dos cristalitos aumentou de forma significativa, como podemos observar mais facilmente na Figura 4.7. Esse fenômeno era esperado e é bastante conhecido na literatura, uma vez que ocorre de forma semelhante a um processo de coalescência de partículas, um processo que se assemelha com o de nucleação.

Tabela 4.4: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de *Scherrer*, para as amostras YAG:Eu³⁺.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
Calcinaadas em 1100°C	
YAG:Eu/Glicose=0,5	30,51
YAG:Eu/Glicose=1,0	32,13
YAG:Eu/Glicose=1,5	32,14
YAG:Eu/Glicose=2,0	31,98
YAG:Eu/Glicose=5,0	34,08
YAG:Eu/Glicose=10	31,92
Calcinaadas em 1000°C	
YAG:Eu/Glicose=0,5	25,00
YAG:Eu/Glicose=1,0	26,63
YAG:Eu/Glicose=1,5	25,78
YAG:Eu/Glicose=2,0	25,32
YAG:Eu/Glicose=5,0	24,48
YAG:Eu/Glicose=10	26,79
Calcinaadas em 900°C	
YAG:Eu/Glicose=0,5	22,06
YAG:Eu/Glicose=1,0	25,98
YAG:Eu/Glicose=1,5	23,66
YAG:Eu/Glicose=2,0	23,66
YAG:Eu/Glicose=5,0	20,92
YAG:Eu/Glicose=10	21,54

A Figura 4.7 expressa o histograma referente aos dados da Tabela 4.4. Nele podemos observar que o tamanho do cristalito varia com a concentração de glicose num intervalo que vai de 30 – 34 nm para as amostras calcinaadas à 1100 °C, 25 – 27 nm para os compostos sintetizados em 1000 °C e um intervalo de 20 – 25 nm para as amostras preparadas em 900 °C. Através desse histograma é fácil notar a forte influência da temperatura no tamanho médio dos cristalitos.

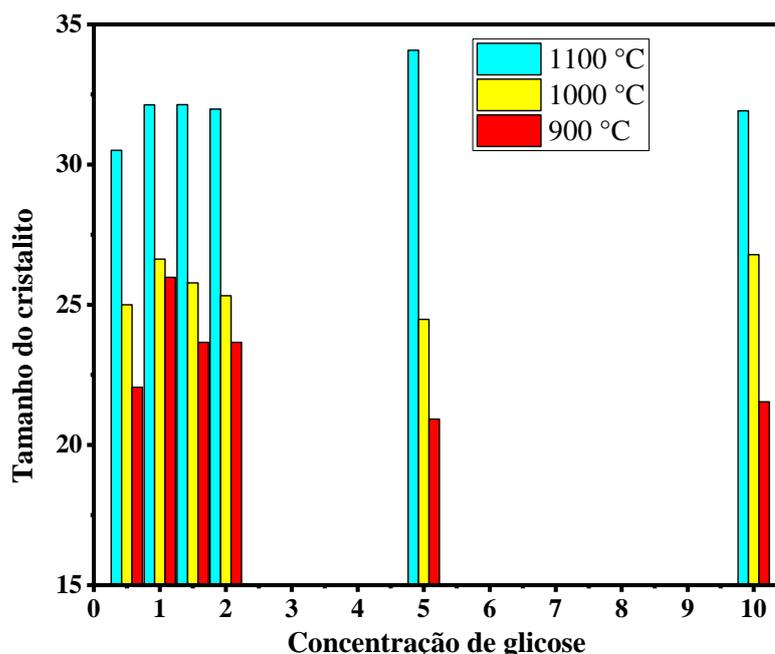


Figura 4.7: Histograma da relação entre o tamanho do cristalito e a concentração de glicose para as amostras de YAG:Eu³⁺, calcinadas em temperaturas de 1100, 1000 e 900 °C, durante 2 horas.

É importante enfatizar que os tamanhos dos cristalitos estimados para essas amostras estão de acordo com vários outros trabalhos, que corriqueiramente são encontrados na literatura, como no recente trabalho de *Hora et. al.* [65], que produziram as amostras YAG por meio do método sol-gel e obtiveram cristalitos de tamanho que se encontram num intervalo de 27 – 33 nm.

4.1.1.4 - Medidas de fotoluminescência (FL)

Nesta parte serão discutidos os espectros de FL obtidos para os compostos YAG dopados com európio, sintetizados em diferentes temperaturas de calcinação e utilizando diferentes concentrações de glicose. Por meio dessa técnica é possível confirmar a introdução de um determinado íon dopante na matriz, através dos espectros de emissão característico de cada íon. Nesse contexto, as medidas de FL para caracterização óptica também podem corroborar com a confirmação da qualidade dos compostos obtidos com o uso da glicose como agente polimerizante por meio do método sol-gel.

Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 são mostrados os conjuntos de curvas de excitação, das diversas amostras em pó de YAG dopadas com európio produzidas com diferentes

concentrações de glicose. Para cada conjunto foi utilizado uma temperatura de calcinação diferente, 1100 °C (Figura 4.8), 1000 °C (Figura 4.9) e 900 °C (Figura 4.10), durante duas horas em todas elas.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, dispondo do controle da quantidade de massa de cada amostra que iria ser utilizada para a medida de FL, sendo essa quantidade igual, para fins comparativos. Todos esses espectros de excitação foram monitorados em um comprimento de onda $\lambda_{\text{ems}} = 592$ nm, atribuída a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A partir das Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 é notado que a introdução do íon Eu^{3+} na rede hospedeira YAG levou ao surgimento de transições típicas do európio. Uma delas é uma banda intensa e larga observada no intervalo espectral que vai de 200 nm a 260 nm, enquanto que as outras são bandas mais estreitas e de mais baixa intensidade, notadas em um intervalo de 320 nm a 405 nm. A banda larga em torno 220 nm, que é conhecida como banda de transferência de carga, CTB - *charge transfer band*, corresponde aos processos de interação entre o európio e o oxigênio, como o processo de transferência de elétrons de um orbital do oxigênio 2p para um orbital 4f do európio. A posição desse pico da CTB pode variar e está relacionada com o número de coordenação do Eu^{3+} e com a covalência da ligação $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$, que é fortemente influenciada pelo cátion mais próximo, que pode ser o Y^{3+} ou Al^{3+} [102].

Já as bandas mais estreitas e menos intensas estão associadas a transições bem conhecidas do Eu^{3+} . Esses picos fracos atribuem-se as transições $f \rightarrow f$ dentro da configuração eletrônica do Eu^{3+} , isto é, essas transições estão relacionadas com a excitação direta de elétrons dentro da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} . Tais transições são proibidas, por isto, elas não são tão intensas no espectro em comparação com a CTB, que é permitida [103].

As bandas menos intensas em torno de 320 nm, 362 nm, 394 nm e 405 nm são atribuídas às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, respectivamente. Já as bandas em 379 – 383 nm atribuem-se às transições ${}^7F_0 \rightarrow ({}^5G_3, {}^5L_7)$. Essas bandas correspondentes a transições 4f - 4f são transições características do íon Eu^{3+} , produzidas por dipolo elétrico [86, 104].

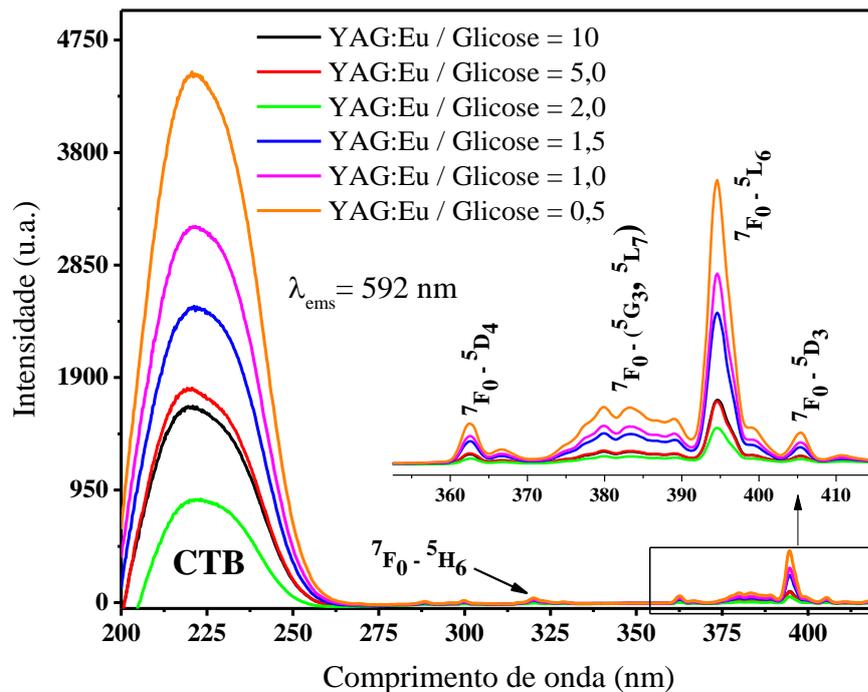


Figura 4.8: Espectro de excitação para as amostras de YAG dopadas com európio, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C durante 2 horas, monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$.

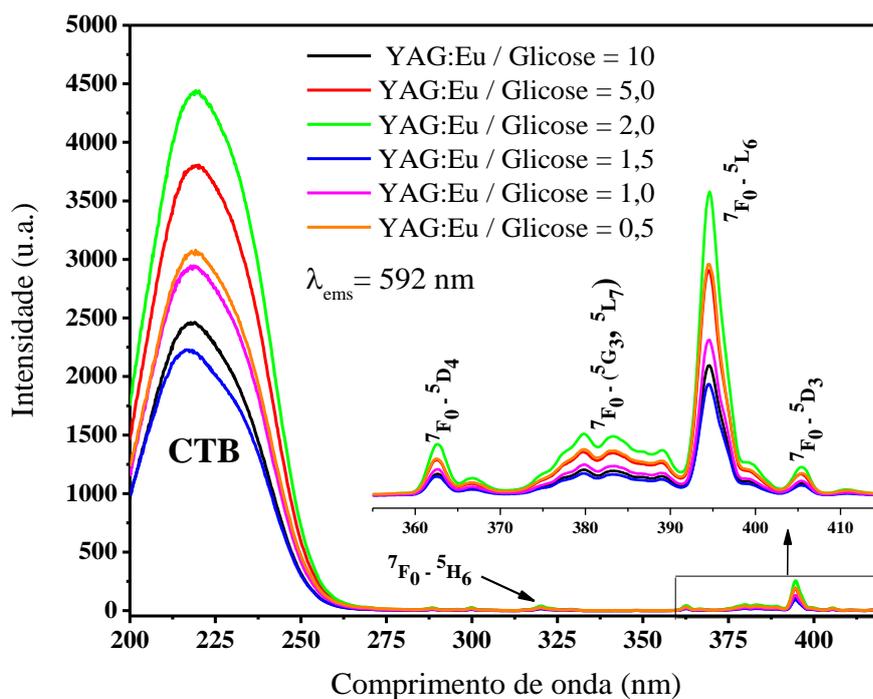


Figura 4.9: Espectro de excitação para as amostras de YAG dopadas com európio, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1000 °C durante 2 horas, monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$.

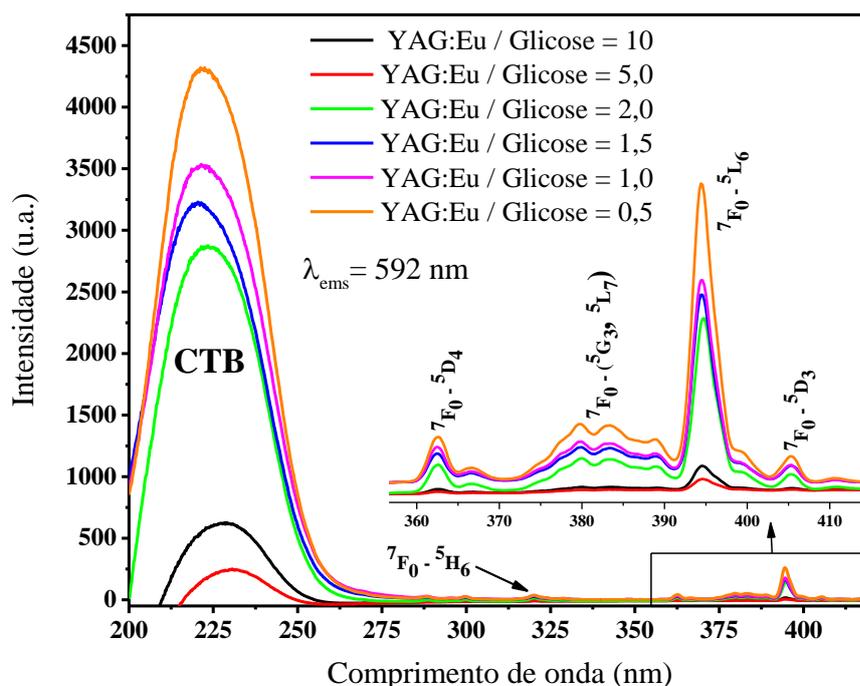


Figura 4.10: Espectro de excitação para as amostras de YAG dopadas com európio, variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$.

Em geral, a variação da quantidade de glicose e da temperatura não modificou a posição e a forma das bandas de excitação. Por outro lado, a intensidade dessas bandas foi levemente afetada em razão da concentração de glicose, fato que pode estar relacionado com a mudança na cristalinidade do material em função da concentração de glicose.

Nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 são mostrados os espectros de emissão de fotoluminescência das amostras dopadas com európio utilizando diversas concentrações de glicose e sintetizadas em diferentes tratamentos térmicos. As medidas foram realizadas com comprimento de onda de excitação em 220 nm (obtida por meio do espectro de excitação), que são referentes as Figuras 4.8, 4.9 e 4.10.

Em todos os espectros, das Figuras 4.11 a 4.13, foi evidente a presença de bandas de emissão que são atribuídas a transições características do íon Eu^{3+} . As mais intensas são correspondentes a transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em torno de (592 nm, 597 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em (610 nm, 631 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ em (651 nm, 657 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em (697 nm, 711 nm).

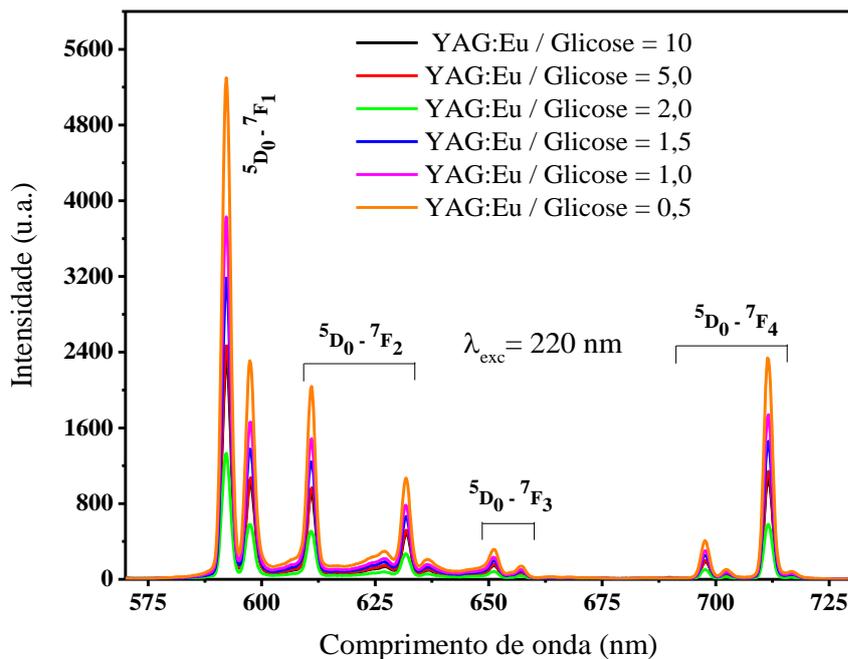


Figura 4.11: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu³⁺, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm.

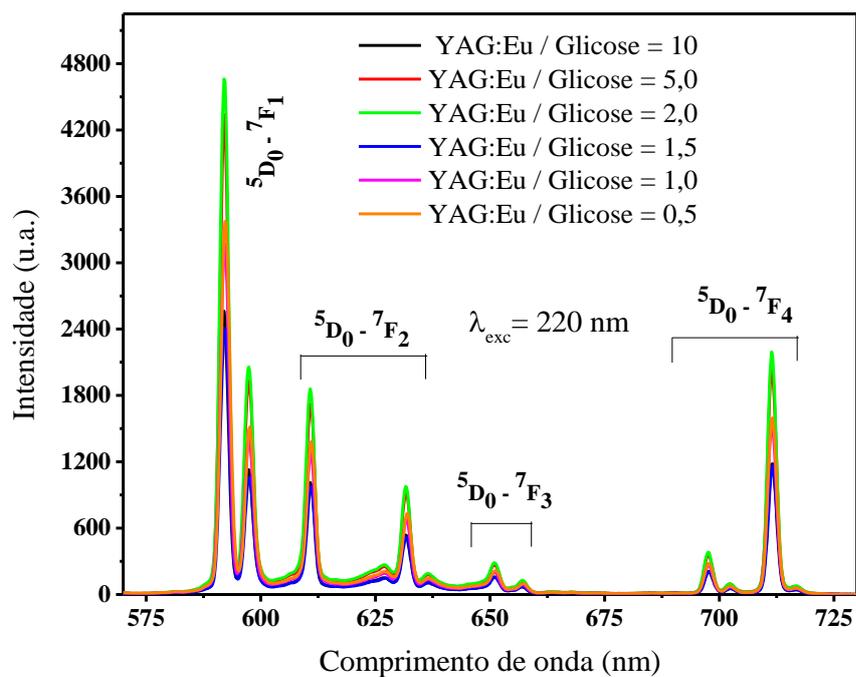


Figura 4.12: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu³⁺, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1000 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm.

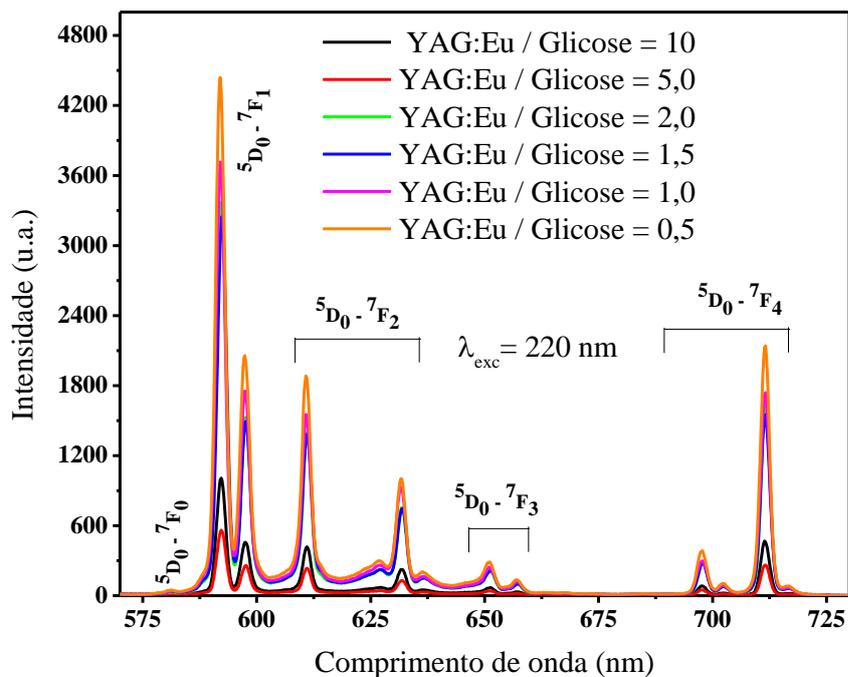


Figura 4.13: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu³⁺, variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm.

Em conformidade com as regras de seleção, a regra de *Laporte*, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição permitida por dipolo magnético e apresentou um pico mais intenso em relação aos outros picos. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é considerada hipersensível, porque sua intensidade é fortemente influenciada pela simetria local do íon Eu³⁺ e pela natureza dos íons ligantes [105]. Essa transição ocorre via dipolo elétrico forçado e é proibida pela regra de seleção.

Outras transições que também estão presentes no espectro de fotoluminescência são as ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Ambas são ocasionadas via dipolo elétrico e são transições proibidas, de acordo com as regras de seleção. Em geral, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ é muito fraca e só poderá ganhar intensidade por meio de uma mistura de *J*. No nosso espectro essa transição apresentou intensidade significativamente baixa em comparação com as outras. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, que apresentou uma intensidade consideravelmente forte, sendo superior a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, tem sua intensidade bastante influenciada pelo ambiente químico, mas não se considera uma transição hipersensível [105].

Nas medidas mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12, que são para as amostras calcinadas em 1100 e 1000 °C, respectivamente, não foi possível observar a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que, em geral, está em torno de 580 nm e é uma transição proibida, segundo as regras de seleção. Isso

porque essa é uma transição dificilmente de ser observada quando o YAG é altamente cristalino. Já para as amostras que foram calcinadas em 900 °C foi possível observar tal transição com baixa intensidade, uma vez que a diminuição da temperatura faz com que ocorra uma diminuição da cristalinidade, permitindo assim, o surgimento dessa transição nesse material. É importante observar que a glicose não influenciou na forma das bandas de emissão nem no comprimento de onda predominante no espectro, atuando apenas na intensidade entre uma e outra amostra, como veremos na Figura 4.15. Em geral, as maiores intensidades de emissão fotoluminescente foram observadas para menores concentrações de glicose.

Ainda nesses espectros de emissão foi possível notar, através da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que a concentração de glicose influenciou na simetria local em torno do íon de Eu^{3+} , isso porque sua intensidade foi consideravelmente alterada em razão da quantidade de glicose, como também mostrou-se inferior em relação a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, situação que nos fornece bastante informações em relação a regularidade do ambiente local em que se encontra o íon de Eu^{3+} na matriz.

As razões das intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são utilizadas em diversos trabalhos como parâmetros para analisar a simetria local do íon de Eu^{3+} na matriz hospedeira, uma vez que ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é insensível ao ambiente químico e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é bastante sensível a simetria local em torno do íon de Eu^{3+} . Como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ domina o espectro, isso indica que o íon Eu^{3+} ocupa um sítio com centro de inversão, uma vez que é considerado que o íon de Eu^{3+} substitui o íon de Y^{3+} na rede. Para realizar uma análise quantitativa é necessário usar uma relação entre as intensidades destas duas transições. Isso é feito por meio da razão dessas intensidades, conhecida como fator antissimétrico, dada por: $F_{\text{ant}} = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ [105]. Esses valores calculados em função da concentração de glicose estão mostrados na Figura 4.14.

Na figura a seguir (Figura 4.14) são exibidos os valores dos cálculos realizados utilizando a relação das intensidades correspondentes as duas transições, $F_{\text{ant}} = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$, em função da concentração de glicose. As curvas preta, vermelha e verde representam os valores do F_{ant} para as amostras dopadas com európio, em função da concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C, 1000 °C e 900 °C, respectivamente. Esses valores sugerem que, em geral, na medida em que variou a concentração de glicose, os íons de Eu^{3+} ocupavam sítios na matriz cada vez mais simétricos, isto é, ocupam sítios com centro de inversão. Além disso, é

possível observar que quando a temperatura de calcinação aumentou, esses valores se elevaram, indicando que a temperatura influenciou bastante na simetria local.

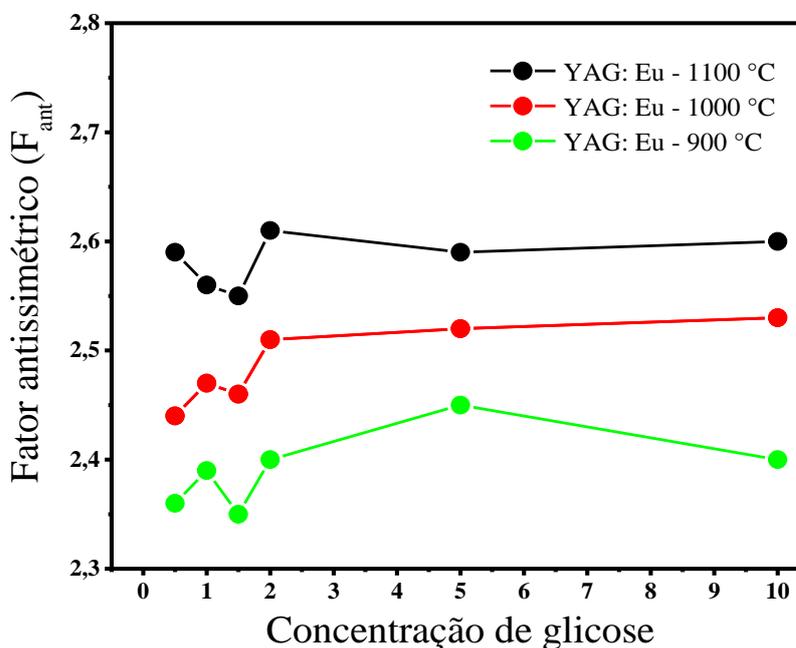


Figura 4.14: Valores do fator antissimétrico para as amostras YAG:Eu³⁺, variando a concentração de glicose, calcinadas em 1100 °C (curva preta), 1000 C (curva vermelha), em 900 °C (curva verde)

Como já foi observado anteriormente, de certa forma as condições de síntese afetaram na intensidade de emissão das amostras. Na Figura 4.15 é mostrada a intensidade do comprimento de onda que dominou o espectro, referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, emitidas pelas amostras dopadas com európio e calcinadas em temperaturas de 1100, 1000, e 900 °C. Essas intensidades estão dadas em função da variação da concentração de glicose.

Foi observado na Figura 4.15 que a variação da concentração de glicose, assim como a mudança na temperatura de calcinação, modificou a intensidade, mas manteve o comprimento de onda mais intenso emitido, que foi de $\lambda_{ems} = 592$ nm. Uma possível explicação para esse comportamento é porque a glicose, assim como a temperatura, provocou alterações na simetria local do íon Eu³⁺, ocasionando mudanças na intensidade emitida. Para as amostras calcinadas em 1100 °C, a que apresentou a maior intensidade de emissão foi a que tinha a proporção molar de 0,5 de glicose, enquanto que para o conjunto de amostras calcinadas em 1000 °C, a amostra

com 2,0 de glicose foi a que emitiu de forma mais intensa. Por fim, para as amostras calcinadas em 900 °C, a que emitiu com mais intensidade tinha uma concentração de glicose de 0,5. Todas essas amostras emitiram uma cor alaranjada, resultado da combinação das cores vermelha e amarela.

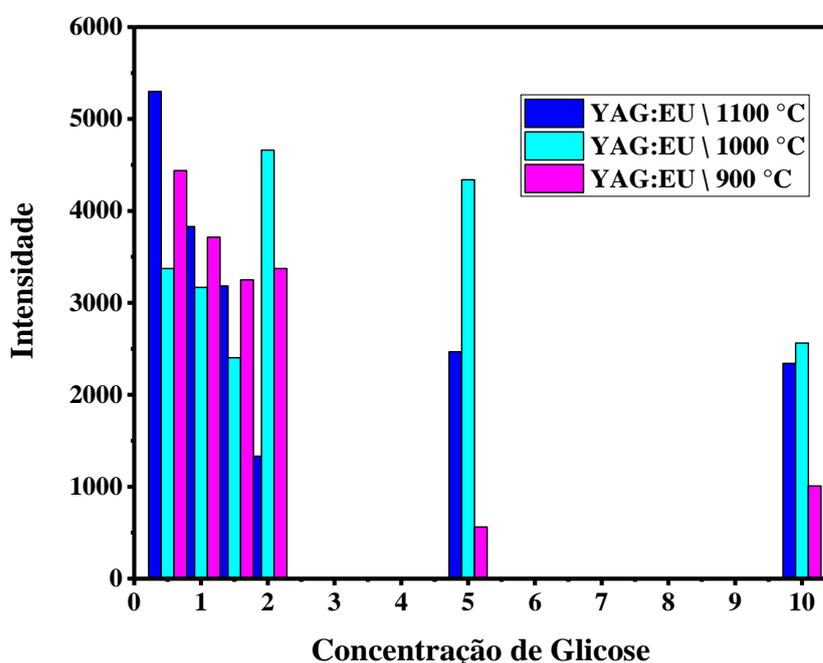


Figura 4.15: Valores das intensidades emitidas, $\lambda_{\text{ems}} = 592 \text{ nm}$, referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , em diferentes temperaturas e variando a concentração de glicose.

4.1.2 - YAG dopado com Cério

4.1.2.1 - Medidas de difração de raios X (DRX)

Após a realização das análises qualitativa e quantitativa das amostras de YAG dopadas com európio, utilizando várias concentrações de glicose e preparadas em diferentes temperaturas de calcinação, neste trabalho tentou-se buscar uma compreensão sobre a influência da concentração de glicose sobre composto YAG dopado com outros íons TR's, a exemplo, o cério. Para isso foram produzidas amostras de YAG dopados com cério, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, nas quais a concentração do dopante foi mantida fixa, enquanto que a quantidade de glicose foi variada. Desse modo, o principal motivo de produzir esses materiais

é ter uma compreensão do papel da glicose na formação estrutural e óptica do YAG utilizando esse novo dopante terra rara (TR).

Na Figura 4.16 são mostradas as medidas de DRX para as amostras dopadas com Cério, as quais tiveram sua concentração de glicose variada. Uma análise qualitativa para esse último material, o YAG dopado com cério, confirmou a formação da fase desejada, sem a presença de fase espúria. Em todos os casos, as intensidades e posições dos picos de difração das amostras foram semelhantes e consistentes com a configuração de uma fase cúbica de YAG, pertencente ao grupo espacial Ia-3d, que foi fornecida por *Emiraliev et. al.* (ICSD: 20090) [83].

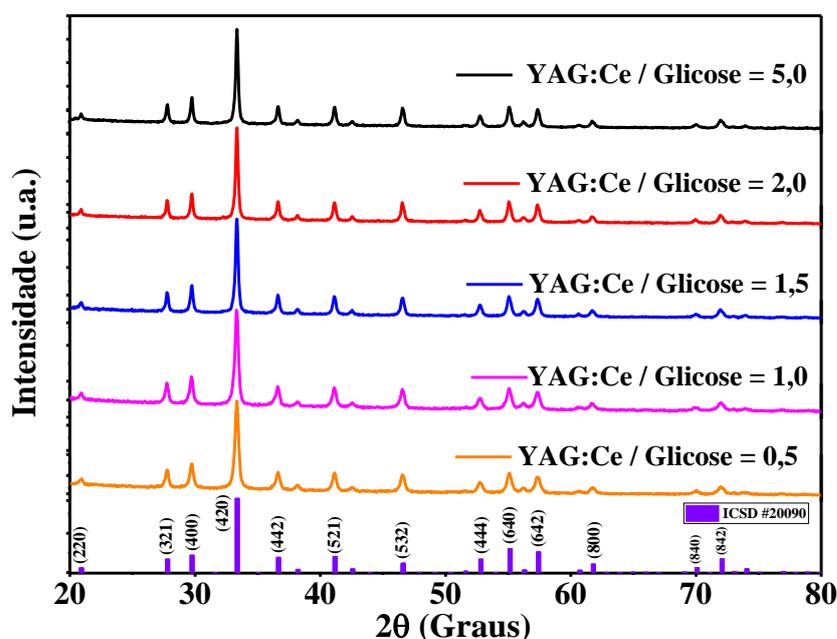


Figura 4.16: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Ce^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2h.

Isso nos revela que, em todos os casos, o dopante e a glicose não influenciaram na obtenção da fase cristalina desejada do material, sendo possível obtê-la para todos os casos sem a presença de fases indesejáveis. Isso indica que os íons dopantes foram incorporados na rede hospedeira com bastante eficiência, uma vez que prevaleceu a configuração da estrutura cristalina do YAG. Também, essas medidas apontam que o método aplicado, utilizando a glicose como agente polimerizante, é eficiente para a obtenção, com sucesso, da fase YAG altamente cristalina em temperaturas tão baixa quanto $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem a presença de fases espúrias, como YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_{12}\text{O}_9$) e a perovskita YAP (YAlO_3), as quais aparecem com frequência em

diversos trabalhos. Portanto, a temperatura de formação da fase cristalina pode ser diminuída efetivamente utilizando o método sol-gel e a temperatura de cristalização mais baixa no nosso trabalho foi de 900 °C.

Assim, espera-se que esses compostos produzidos apresentem boas propriedades luminescentes, uma vez que eles mostraram uma alta cristalinidade, requisito necessário e de primordial importância para aplicações em WLEDs de alta eficiência [1].

4.1.2.2 - Refinamento *Rietveld*

Após uma análise qualitativa para identificação da fase cristalina formada, nesta seção é feita uma análise quantitativa, através do refinamento *Rietveld*. Na Figura 4.17 são exibidas as curvas adquiridas por meio dos refinamentos realizados para as amostras de YAG dopadas com cério, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, para as quais tiveram sua concentração de glicose alterada.

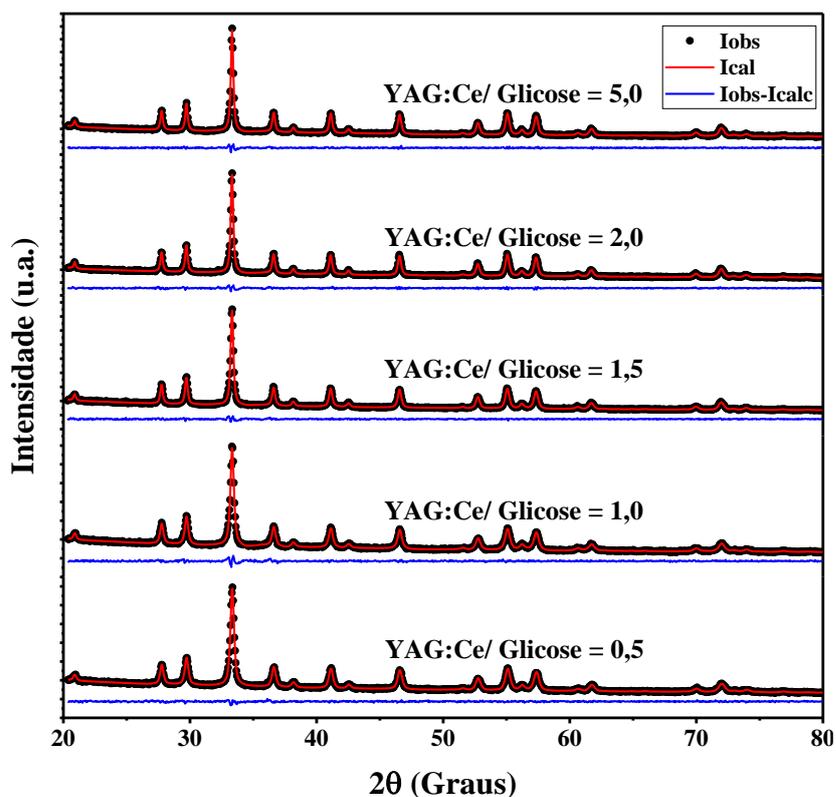


Figura 4.17: Padrões de DRX observado, calculado e a diferença entre eles para as amostras de YAG dopadas com Ce^{3+} , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.

Novamente foi utilizado o *software Fullprof* para extrair as informações quantitativas dessa série de amostras. Na figura acima (4.17), as curvas calculadas estão representadas pela linha vermelha, as experimentais são os pontos pretos e a diferença entre elas é a linha azul, que são fornecidas como dados de saída após a conclusão do processo do refinamento. Podemos notar que todos os refinamentos apresentam-se bem justos, uma vez que certificamos uma adequada sobreposição da curva calculada - com os dados teóricos de *Emiraliiev et. al.* [83] - sobre a curva obtida experimentalmente. Isso implica em uma diferença mínima entre elas, que pode ser constatada, também, por meio dos indicadores de qualidade, que estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento *Rietveld*, para as amostras, dopadas com cério, calcinadas à 900 °C por 2 horas.

Amostra	a, b, c (Å)	Volume (Å ³)	χ^2
YAG:Ce/Glicose=0,5	12,0086	1731,7336	1,036
YAG:Ce/Glicose=1,0	12,0108	1732,6600	1,291
YAG:Ce/Glicose=1,5	12,0151	1734,5406	1,114
YAG:Ce/Glicose=2,0	12,0153	1734,6034	1,309
YAG:Ce/Glicose=5,0	12,0133	1733,7405	1,224

A tabela acima (4.5) traz, de forma simplificada, as informações numéricas da estrutura das amostras dopadas com cério, extraídas por meio dos refinamentos referentes a imagem 4.17. Além disso, nessa tabela são mostrados os indicadores de qualidade de cada refinamento realizado.

Ainda por meio da Tabela 4.5 é possível observar que para as amostras dopadas com cério ocorreu um leve aumento do volume da célula unitária em relação ao tamanho fornecido por *Emiraliiev et. al.* [83]. Esse comportamento é associado à inserção do dopante na rede cristalina, que provoca um sutil aumento no volume da célula unitária devido ao fato do raio iônico do Ce³⁺ (1,143 Å) ser maior em relação ao raio iônico do Y³⁺ (1,019 Å). Essa substituição do íon de ítrio pelo íon de cério provoca uma expansão da rede hospedeira, a qual sofreu pouco efeito devido a baixa quantidade do dopante utilizada. Além disso, para essas amostras dopadas com cério, foi verificado que o aumento da quantidade de glicose torna o material mais cristalino. Tal comportamento foi constatado através do refinamento *Rietveld*, uma vez que ele

nos revelou que os picos de difração de raios X foram ficando cada vez mais intensos e mais afinados na medida em que a proporção molar de glicose foi aumentando, fato que indica uma maior cristalinidade do material em estudo.

À vista desses resultados, podemos concluir que a variação da concentração de glicose não influenciou de forma significativa nos parâmetros de rede para todas as amostras. Ou seja, é observado que o volume da célula unitária, assim como os parâmetros de rede, sofre mudanças sutis em relação aos valores teóricos ($a, b, c = 12.008 \text{ \AA}$ e volume = 1731.46 \AA^3), fornecidos por *Emiraliiev et. al.* (ICSD:20090) [83]. Dessa forma, podemos concluir que não foi possível observar nenhuma contração ou expansão da célula unitária em função da variação da proporção molar do agente polimerizante.

4.1.2.3 - Tamanho do Cristalito

Para essas amostras dopadas com cério, produzidas com variadas concentrações de glicose e calcinadas em $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, o tamanho do cristalito também foi calculado através da equação de *Scherrer*. Os valores estimados do tamanho dos cristalitos para essas amostras estão dados na Tabela 4.6 em função da concentração de glicose.

Tabela 4.6: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de *Scherrer* para as amostras YAG:Ce³⁺, calcinadas em $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
Dopadas com cério	
YAG:Ce/Glicose=0,5	22,25
YAG:Ce/Glicose=1,0	23,29
YAG:Ce/Glicose=1,5	29,38
YAG:Ce/Glicose=2,0	32,38
YAG:Ce/Glicose=5,0	32,15

É possível constatar, através dos valores da tabela, que a variação da concentração de glicose nesses compostos modifica consideravelmente o tamanho estimado dos cristalitos. Em geral, o tamanho dos cristalitos aumentou em um intervalo de 22 – 32 nm para essas amostras

dopadas com cério, quando a concentração de glicose aumentou na proporção molar de 0,5 para 5,0.

Esse comportamento de aumento do tamanho do cristalito em função da concentração de glicose já era esperado, uma vez que foi observado, nos resultados de DRX, que o aumento da concentração de glicose modificou a cristalinidade do material, isto é, tornou o material mais cristalino, fato que diminui a largura a meia altura dos picos de difração. Portanto, esses resultados nos indicam que podemos modificar o tamanho das partículas dessas amostras alterando a proporção molar de glicose, conseqüentemente, alterando propriedades estruturais e também propriedades ópticas desse material.

Por último, é considerável notar que esses valores estimados para o tamanho dos cristalitos presentes nas amostras de YAG dopadas com íons de cério estão de acordo com diversos trabalhos na literatura. Por exemplo, no trabalho de *Xiaowu He et al.* [1] os autores produziram nanocristais de YAG dopados com cério por meio do método sol-gel, os quais foram sintetizados em temperaturas próximas das que foram utilizadas no nosso trabalho. Eles observaram que o tamanho estimado dos cristalitos estava no intervalo de 20 – 31 nm, valores esses que estão muito próximos aos que foram estimados no nosso trabalho, por meio da equação de *Scherrer*.

4.1.2.4 - Medidas de fotoluminescência (FT)

Os espectros de excitação de fotoluminescência das amostras dopadas com cério, variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, são exibidos na Figura 4.18. Para todos os espectros dessas amostras, a quantidade de massa das amostras foi controlada e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Os espectros de excitação foram obtidos em um intervalo de 300 – 515 nm, monitorando para um comprimento de onda $\lambda_{\text{ems}} = 525$ nm.

Em todos esses espectros de excitação, apresentados na Figura 4.18, foram exibidas duas bandas de absorção representadas por dois picos em cerca de 342 nm e 451 nm, as quais estão de acordo com a literatura [1]. Essas duas bandas de excitação são devidas a transições características do íon de cério (Ce^{3+}) relacionadas com as transições do tipo $4f \rightarrow 5d$, isto é, do estado fundamental 4f para as diferentes componentes do campo cristalino do estado excitado

5d (as duas mais baixas do nível 5d). Essas transições são permitidas, segundo a regra de *Laporte*, pois ocorre entre orbitais com paridades diferentes.

Teoricamente, a banda de comprimento de onda mais curto, centrada em torno de 342 nm, é atribuída a transição $4f (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d (5d_2)$, enquanto que a banda de comprimento de onda mais longo, observada em torno 451 nm, é ocasionada pela transição $4f (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d (5d_1)$, como indicado no diagrama da Figura 4.19 [106, 107].

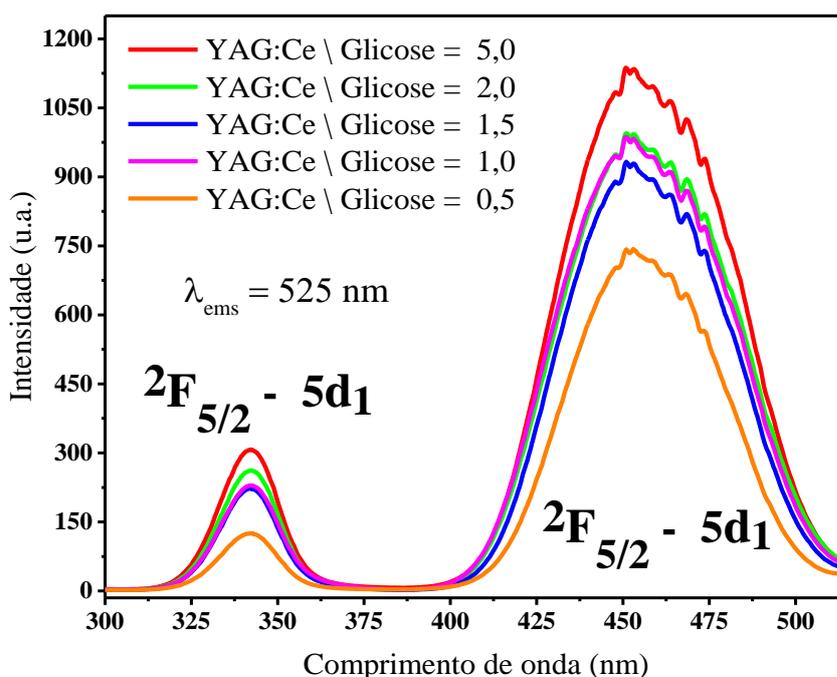


Figura 4.18: Espectro de excitação para as amostras de YAG:Ce^{3+} , variando a concentração de glicose, calcinadas em $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Todas foram monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 525\text{ nm}$.

A forma e a posição dos picos, relacionadas as bandas de absorção, são praticamente independentes da variação da quantidade de glicose. Por meio de uma análise realizada com os valores da largura a meia altura, obtidos mediante um ajuste gaussiano desses picos, é possível constatar que a glicose não influencia na largura das bandas de excitação. Por outro lado, a intensidade de absorção fotoluminescente foi alterada em função da mudança na quantidade de glicose, exibindo excitação máxima para a amostra com proporção molar de glicose igual a $5,0$, como é mostrado na Figura 4.18. Logo, isso indica que uma maior quantidade de glicose, leva a uma intensidade de absorção maior desse material, quando a medida é monitorada em $\lambda_{\text{ems}} = 525\text{ nm}$.

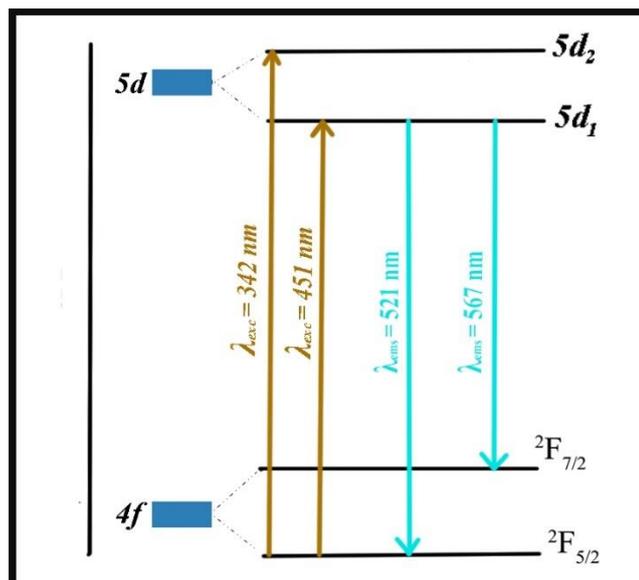


Figura 4.19: Diagrama de configuração das transições do íon de Ce^{3+} no hospedeiro YAG.

Também é observado, através desses resultados, que com o aumento da concentração de glicose, a intensidade relativa¹ entre as duas bandas (em 342 nm e 451 nm) aumenta. Um comportamento similar foi observado por *Bachmann et al.* [108], mas os autores relataram em seu trabalho que o aumento dessa intensidade relativa é em razão do aumento da concentração de cério, o que não justifica no nosso trabalho, uma vez que a concentração do dopante foi mantida fixa. Os autores referiram esse fenômeno como uma consequência da saturação da absorção. No entanto, a origem desse comportamento não é clara na literatura.

Na Figura 4.20 são mostrados os espectros de emissão das amostras YAG dopadas com cério, variando a concentração de glicose. Para obtenção desses espectros, as amostras foram excitadas com uma radiação de comprimento de onda $\lambda_{\text{exc}} = 451 \text{ nm}$, que foi adquirida por meio do espectro de excitação referente a Figura 4.18.

Sob essa excitação de 451 nm foi observado, em todos os espectros, o surgimento de uma ampla faixa emissão, característica do íon de Ce^{3+} , representada por uma banda centrada em torno de 525 nm, o que está em pleno acordo com a literatura [1]. Essa banda é atribuída a sobreposição de duas transições eletrônicas, proveniente do decaimento de elétrons do estado mais excitado $5d_1$ para o estado fundamental $4f$, este que se desdobra em outros níveis de energia muito próximos, $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$. Estes dois níveis se separam devido ao fato de que os

¹ Essa intensidade relativa pode ser interpretada como uma razão entre as intensidades das duas bandas (I_{342}/I_{451}).

elétrons possuem spin $+1/2$ ou $-1/2$, além do conhecido efeito relacionado a interação spin-órbita [109]. Essas transições $4f \rightarrow 5d$, que ocorrem para os íons de Ce^{3+} nos sólidos, são permitidas na natureza por paridade, de acordo com a regra de *Laporte*, ocorrendo via dipolo elétrico, e produzem uma luminescência de banda larga eficiente [110].

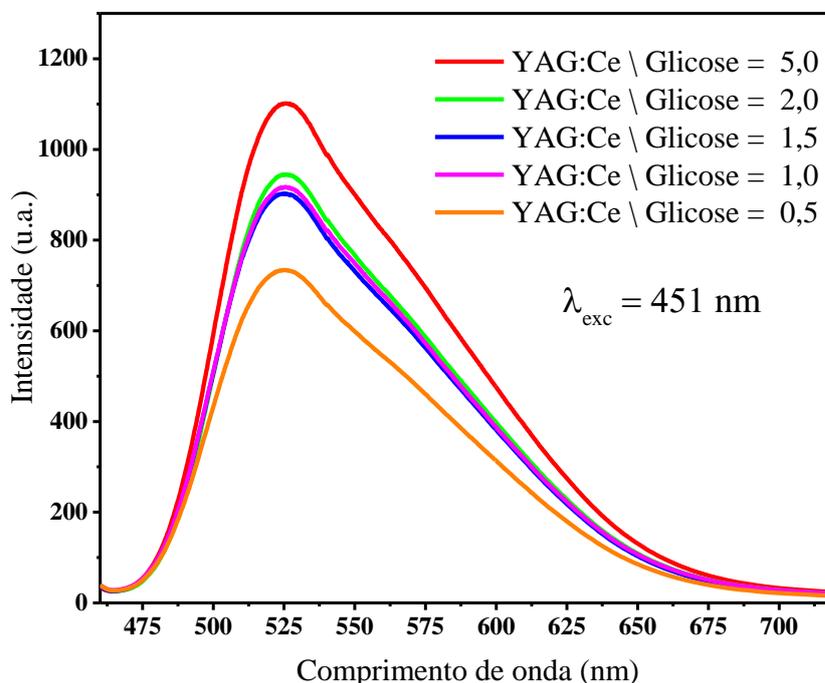


Figura 4.20: Espectro de emissão para as amostras de $YAG:Ce^{3+}$, variando a concentração de glicose, calcinadas em $900\text{ }^{\circ}C$ durante 2 horas, excitadas em $\lambda_{exc} = 451\text{ nm}$.

Na Figura 4.21 são mostradas duas componentes gaussianas, resultado de uma deconvolução da curva mais intensa de emissão da amostra de YAG dopada com cério. Além disso, na Figura 4.21 é mostrado o valor do R^2 , que indica a qualidade do ajuste. O primeiro pico (linha azul), que está centrado em 521 nm , é atribuído a transição $5d_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$, enquanto que o segundo pico (linha verde), centrado em 567 nm é atribuído a transição $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Essas transições são permitidas, por dipolo elétrico. A soma dessas duas componentes gaussianas é mostrada pela linha pontilhada (curva preta). Isso confirma a formação da banda larga e intensa emitida pelas amostras, que é composta pela sobreposição dessas duas transições características do Ce^{3+} , estando de acordo com o trabalho de *Xiaowu He et al.* [1]. Essas duas transições também estão mostradas no diagrama da Figura 4.19.

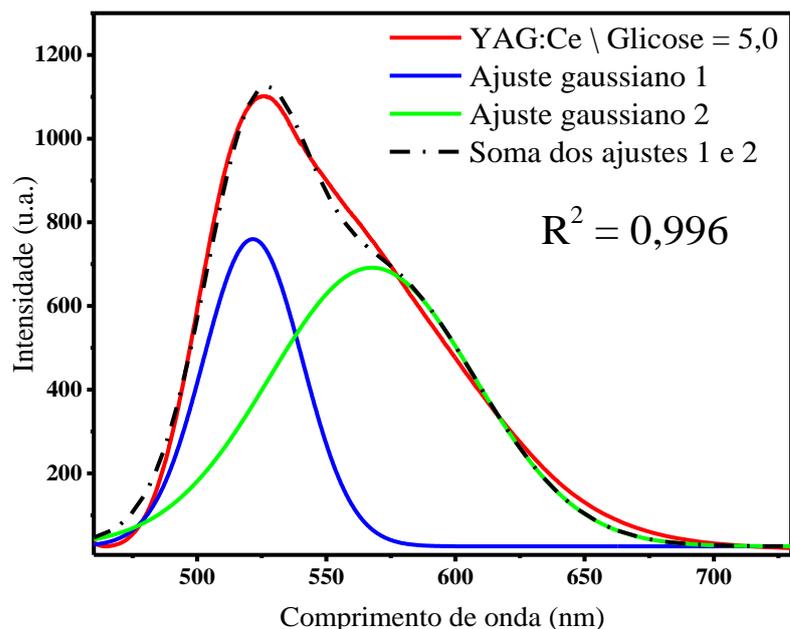


Figura 4.21: Deconvolução gaussiana da curva de emissão mais intensa da amostra YAG:Ce³⁺.

A intensidade e a posição dos picos de emissão fotoluminescente variaram significativamente em razão da mudança da proporção molar da glicose, como mostrado na Figura 4.22. Em geral, a intensidade aumentou com o aumento da quantidade de glicose, indicando uma maior eficiência luminescente. Isso, supostamente, é provocado pelo favorecimento da mudança de simetria aos arredores do íon de Ce³⁺, possibilitando uma maior perturbação do campo cristalino sobre o estado 5d do íon, uma vez que esse estado é bastante influenciado pelo campo cristalino.

Presumimos que tal aumento da intensidade de emissão fotoluminescente é causado pela ação da glicose atuando na redução da probabilidade de transições não radiativas, pois, como vimos na seção 4.1.2.2, o aumento da proporção molar de glicose deixou o composto YAG:Ce³⁺ com uma maior cristalinidade, e assim, mais íons de Ce³⁺ que entram na rede de YAG no sítio do Y³⁺ podem ser excitados de forma mais eficiente. Esse é um outro motivo para o aumento das intensidades luminescentes. Não foi possível observar, neste trabalho, uma relação desejável entre a intensidade de emissão e os parâmetros de rede, como observado por Xiaowu He *et al.* [1]. No trabalho deles, os autores relataram uma diminuição da intensidade de emissão devido à redução dos parâmetros de rede, que leva ao aumento de relaxamento cruzado excessivo entre os íons de Ce³⁺.

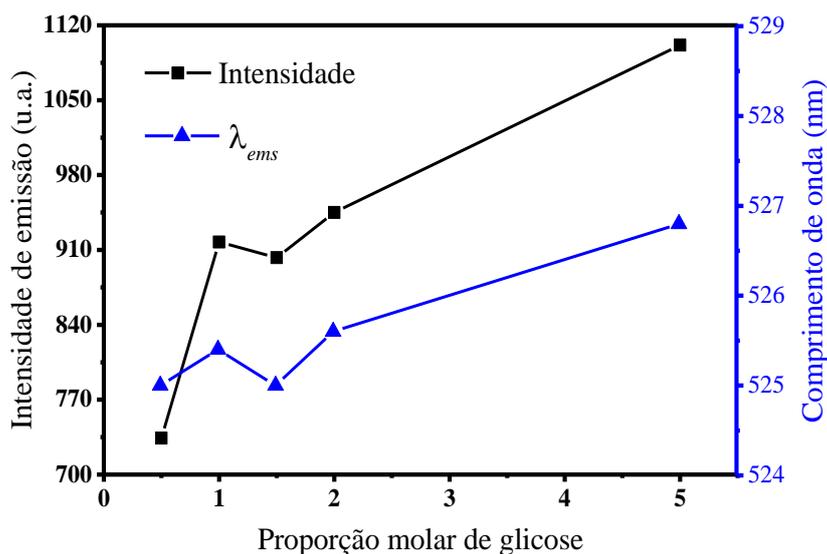


Figura 4.22: Intensidade e posição dos picos emissão em função da proporção molar de glicose.

Já o outro comportamento que foi observado nesses espectros de emissão foi a perceptível mudança na posição dos picos de emissão, em razão da variação da concentração de glicose, como mostrada também na Figura 4.22. Tal mudança no comprimento de onda de emissão varia de aproximadamente 525 nm para 527 nm e está relacionada ao fato de que a transição $4f \rightarrow 5d$ é muito sensível ao campo cristalino local relacionado à matriz de hospedagem que o íon ocupa, o que pode ocasionar mudanças sutis no comprimento de onda emitido [111].

4.1.3 - YAG dopado com Térbio

4.1.3.1 - Medidas de difração de raios X (DRX)

Um outro íon terra rara que foi utilizado neste trabalho como dopante do composto YAG foi o térbio. Na Figura 4.23 são mostrados os padrões experimentais de DRX para amostras de YAG dopadas com térbio, preparadas em variadas concentrações de glicose, mantendo-se a concentração do dopante fixa, e calcinadas em uma temperatura de 900 °C durante 2 horas. A finalidade de produzir esse material (YAG:Tb³⁺), com diferentes concentrações de glicose, foi

tentar compreender os possíveis efeitos provocados nas propriedades estruturais e luminescentes desse material em função da concentração da glicose.

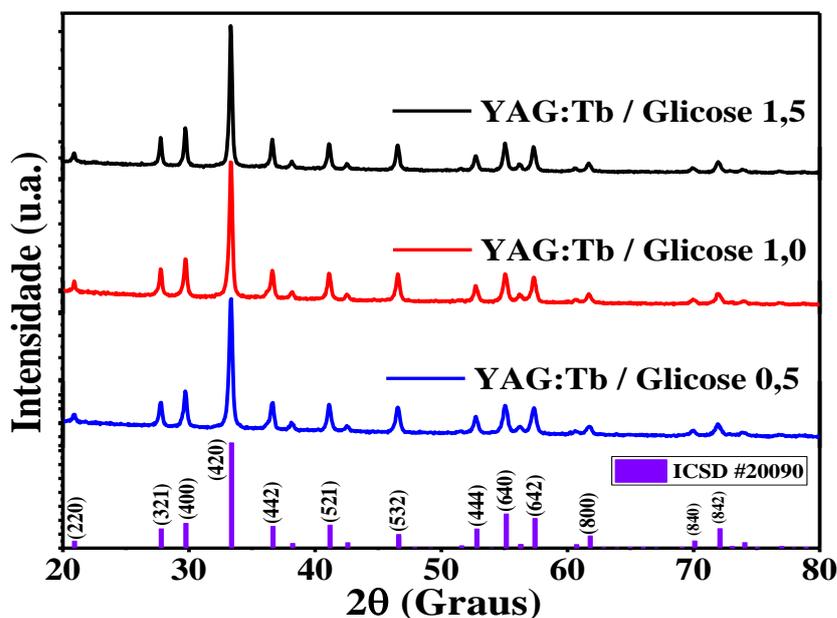


Figura 4.23: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Tb^{3+} variando a concentração de glicose, calcinadas em $900\text{ }^{\circ}C$ durante 2h.

Por meio das medidas de DRX exibidas na Figura acima (4.23) foram feitas as análises qualitativas. Em todos os casos, a configuração dos picos difração, como suas posições, mostrou-se coincidente com o padrão teórico fornecido por *Emiraliiev et. al.* (ICSD: 20090) [83]. Através dessa análise, para essas amostras, foi confirmada a formação da fase desejada, sem a presença de fases espúrias. Essa verificação nos indica que o método utilizado foi bastante eficiente para produzir essas amostras, que revelaram ser bastante cristalinas, além de apontar que a incorporação dos íons de térbio na rede cristalina foi realizada com sucesso.

4.1.3.2 - Refinamento *Rietveld*

Após a obtenção dos padrões experimentais e, em sequência, a confirmação da formação da fase cristalina única e desejada por meio de uma verificação qualitativa, foi realizado o refinamento *Rietveld* para todas essas amostras, utilizando o programa *Fullprof*.

Na Figura 4.24 são exibidas as curvas adquiridas por meio dos refinamentos realizados para as amostras de YAG dopadas com térbio, calcinadas em 900 °C durante 2 horas, as quais tiveram sua concentração de glicose alterada. Nesses gráficos, como em situações anteriores, as curvas dadas pelos pontos pretos estão representando os dados experimentais, a linha vermelha corresponde ao padrão ajustado através do refinamento, enquanto que a diferença entre os valores experimentais e os valores calculados é representada pela linha azul.

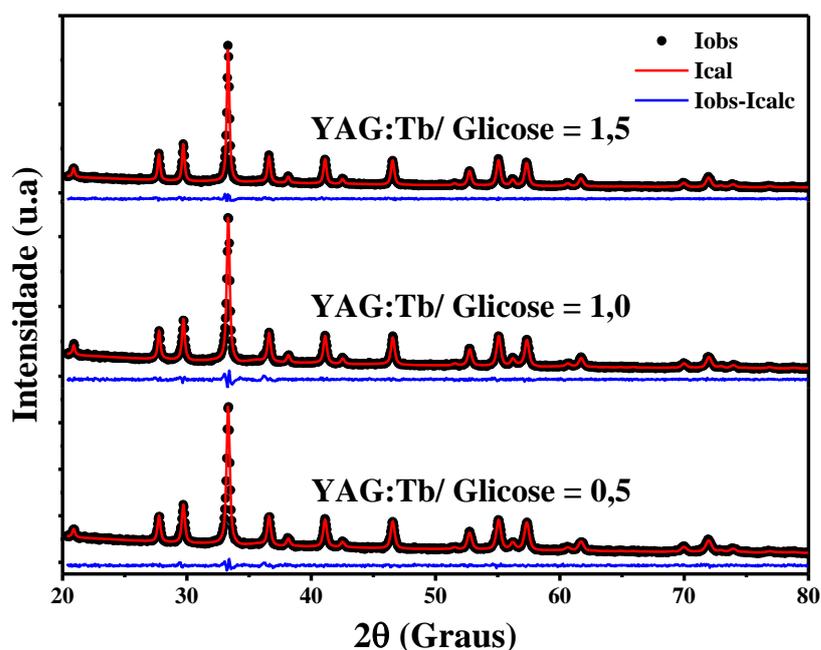


Figura 4.24: Padrões de DRX observado, calculado e a diferença entre eles para as amostras de YAG dopadas com Tb^{3+} , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.

Para todos os refinamentos foi possível observar um bom ajuste, que foi indicado visivelmente por meio de uma boa sobreposição entre as curvas, o que resulta em uma diferença mínima entre elas. Além disso, através dos R's indicadores de confiança, os quais forneceram $\chi^2 \approx 1$ e estão exibidos na Tabela 4.7, é confirmada a qualidade dos refinamentos. Foi através do refinamento que extraímos diversas informações sobre a estrutura cristalina, entre elas os parâmetros de rede.

Na Tabela 4.7 são mostrados os parâmetros de rede e os fatores que indicam a qualidade do refinamento. Como para as amostras dopadas com cério, discutidas na seção anterior, para esses compostos YAG dopados com térbio é possível observar uma pequena mudança no

volume célula unitária em relação ao tamanho teórico fornecido por *Emiraliiev et. al.* [83], que é de 1731,46 Å³. De forma análoga a situações anteriores, a esse aumento em relação ao valor teórico podemos associar ao fato da incorporação do íon de térbio na rede cristalina, o qual possui um raio iônico de 1,040 Å e substitui o íon de ítrio, que possui raio iônico de 1,019 Å. Esse fato ocasiona uma leve expansão da célula unitária.

Tabela 4.7: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento *Rietveld*, para as amostras dopadas com térbio, calcinadas à 900 °C por 2 horas.

Amostra	<i>a, b, c</i> (Å)	Volume (Å ³)	χ^2
YAG:Tb/Glicose=0,5	12,0154	1734,6464	1,142
YAG:Tb/Glicose=1,0	12,0128	1733,5339	1,535
YAG:Tb/Glicose=1,5	12,0166	1735,2013	1,199

Além disso, para essas amostras dopadas com térbio, também foi verificado uma maior cristalinidade do material em razão do aumento da proporção molar de glicose, fato constatado por meio do refinamento *Rietveld*, o qual revelou picos mais intensos e finos, circunstância que está diretamente relacionada com o tamanho estimado dos cristalitos, discutido na próxima seção. A mudança na proporção molar da glicose não influenciou de forma expressiva no volume da célula unitária dessas amostras e, dessa forma, é possível deduzir que não houve aumento ou encolhimento da rede cristalina em razão da concentração de glicose, quando comparados com os valores teóricos fornecidos por *Emiraliiev et. al.* (ICSD:20090) [83].

4.1.3.3 - Tamanho do Cristalito

Na Tabela 4.8 são mostrados os valores para o tamanho dos cristalitos para essas amostras de YAG dopadas com térbio, preparadas em diferentes concentrações de glicose e calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Como nos casos anteriores, esses valores foram estimados através da equação de *Scherrer*, utilizando a largura a meia altura dos picos fornecidos por meio do refinamento *Rietveld*.

Por meio dessa Tabela 4.8, que são mostrados os valores dos tamanhos dos cristalitos em função da concentração de glicose, é fácil notar que o aumento da concentração de glicose levou a um aumento considerável do tamanho médio dos cristalitos. Esses valores passaram de

aproximadamente 24 nm para 30 nm, quando a concentração de glicose aumentou, passando de uma proporção molar de 0,5 para 1,5, como mostrado na tabela abaixo.

Tabela 4.8: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de *Scherrer* para as amostras YAG:Tb³⁺, calcinadas em 900 °C durante 2 horas.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
YAG:Tb/Glicose=0,5	24,53
YAG:Tb/Glicose=1,0	27,34
YAG:Tb/Glicose=1,5	30,30

Como foi dito na seção anterior, o aumento da concentração de glicose modificou a cristalinidade do material em estudo, YAG:Tb³⁺. Isso foi observado com o refinamento *Rietveld* dos padrões de DRX, o qual constatou picos mais intensos e mais finos na medida em que a concentração de glicose aumentou. Como consequência, esse comportamento iria se refletir nos valores estimados para o tamanho médio dos cristalitos, uma vez que esse tem uma dependência inversamente proporcional com a largura à meia altura dos picos de difração, segundo a equação de *Scherrer* (eq. 2.12).

Esses resultados apontam que a glicose teve um papel importante na modificação do tamanho das partículas, fato que seria melhor comprovado por meio de medidas de microscopia eletrônica. Consequentemente, as propriedades luminescentes desses compostos podem ser afetadas em razão da concentração de glicose. No trabalho de *Upasani* [2] o autor preparou amostras de YAG dopadas com térbio através do método da combustão e estimou o tamanho dos cristalitos através da equação de *Scherrer*. Ele relatou que o tamanho médio dos cristalitos estão entre 11 – 27 nm, valores que estão em conformidade com os resultados encontrados neste trabalho.

4.1.3.4 - Medidas de fotoluminescência (FL)

Na Figura 4.25 são mostrados os espectros de excitação fotoluminescente obtidos das amostras de YAG dopadas com térbio, as quais foram variando a concentração de glicose. Tais espectros, que foram medidos em um intervalo espectral que vai de 200 – 350 nm, foram obtidos

realizando as medidas em temperatura ambiente, onde a massa de cada amostra foi controlada. Além disso, todas as amostras foram monitoradas em um comprimento de onda de emissão fixado em $\lambda_{\text{ems}} = 544 \text{ nm}$, que como veremos, corresponde a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

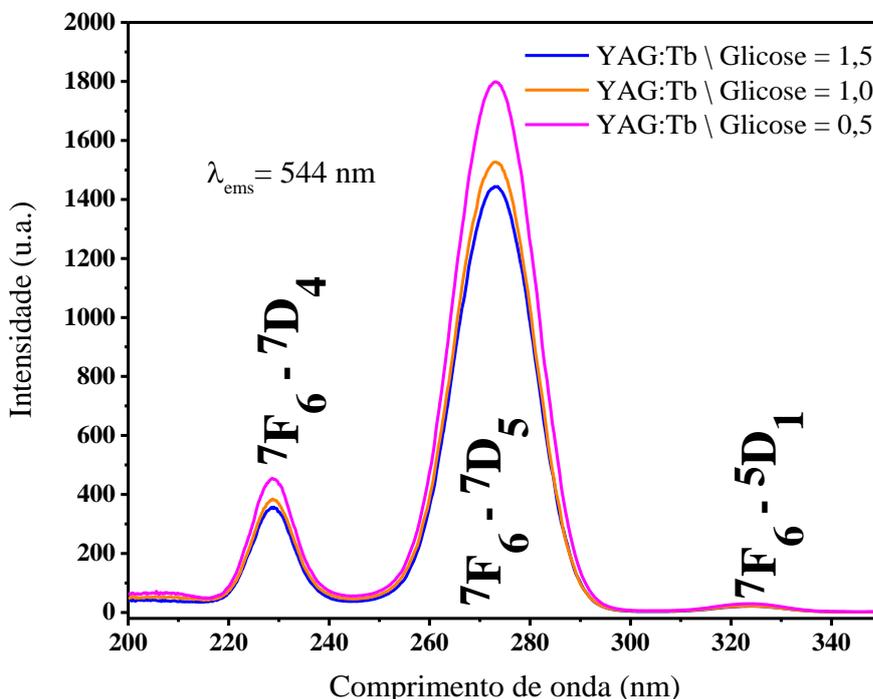


Figura 4.25: Espectro de excitação para as amostras de YAG:Tb³⁺, variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 544 \text{ nm}$.

Nesses espectros de excitação é possível observar que todas as amostras exibiram, de forma semelhante, três bandas de absorção no intervalo analisado. Tais bandas são atribuídas às transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$, características do íon de Tb³⁺. Estes exibem uma configuração eletrônica $4f^8$, para o qual o estado fundamental é o nível 7F_6 . Quando o elétron é promovido para o nível 5d, ele dá origem a outros dois estados de excitação $4f^7 5d^1$: o estado de alto *spin* com configuração 9D_J e o estado de baixo *spin*, com configuração 7D_J , onde ($J = 0, \dots, 5$). As transições entre o estado fundamental 7F_6 e o estado excitado 9D_J são proibidas por *spin*, enquanto que as transições do estado 7F_6 para o 7D_J são permitidas. Dessa forma, em uma rede hospedeira específica, podem ocorrer transições $4f \rightarrow 5d$ permitidas por *spin*, caracterizadas por serem intensas e em maior energia (menor comprimento de onda), e transições $4f \rightarrow 5d$ proibidas por *spin*, que são mais fracas e ocorrem em menores energias (alto comprimento de onda) [112].

A banda mais intensa está localizada em torno de 273 nm, enquanto que as outras bandas mais fracas estão localizadas, aproximadamente, em 228 nm e 323 nm, respectivamente, o que está em pleno acordo com alguns trabalhos na literatura, como o trabalho de *Upasani* [2] e *Zhang et al.* [87]. As duas bandas mais nítidas no espectro são permitidas por *spin*: a banda larga de excitação que está em uma faixa de 245 – 300 nm, centrada em 273 nm, que é atribuída a uma transição de transferência de carga (TC) $4f \rightarrow 5d$, ocorrendo entre os níveis ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D_4$, e a banda menos intensa, centrada em 228 nm, que é atribuída a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^7D_5$ [2]. A outra banda menos evidente, centrada em 323 nm, é atribuída a transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_1$, esta que é proibida por *spin* [113]. A proporção molar de glicose não influenciou na posição dos picos nem na forma, mas mudou a intensidade deles. É possível observar, por meio da Figura 4.25, que todas as amostras absorveram, com maior eficiência, a energia correspondente a um comprimento de onda de $\lambda_{exc} = 273$ nm, indicando que esse valor é bastante apropriado para excitar o material na obtenção dos espectros de emissão.

Os espectros de emissão para essas amostras dopadas com térbio e que foram calcinadas em 900 °C, estão apresentados na Figura 4.26. Essas medidas foram obtidas sob excitação de $\lambda_{exc} = 273$ nm e estão associadas as medidas de excitação que foram mostradas na Figura 4.25. Após a excitação usando esse comprimento de onda, os elétrons são elevados aos estados excitados, já mencionados, e decaem para níveis mais baixos de energia, através de transições não radiativas, em particular para os níveis 5D_3 e 5D_4 [111]. Tais espectros apresentaram bandas características do íon Tb^{3+} em duas regiões: uma abaixo de 480 nm e outra acima desse comprimento de onda. A primeira, que corresponde a faixa espectral do azul, apresenta picos com posições em torno de 385 nm, 418 nm, 438 nm e 460 nm, referentes a transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3$, respectivamente. Já na região acima de 480 nm, que equivale a faixa espectral do verde, são verificados picos atribuídos as transições, permitidas na teoria, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3, {}^7F_2, {}^7F_1, {}^7F_0$, que estão localizados em torno de 491 nm, 544 nm, 589 nm, 625 nm, 669 nm, 677 nm e 682 nm, respectivamente [114].

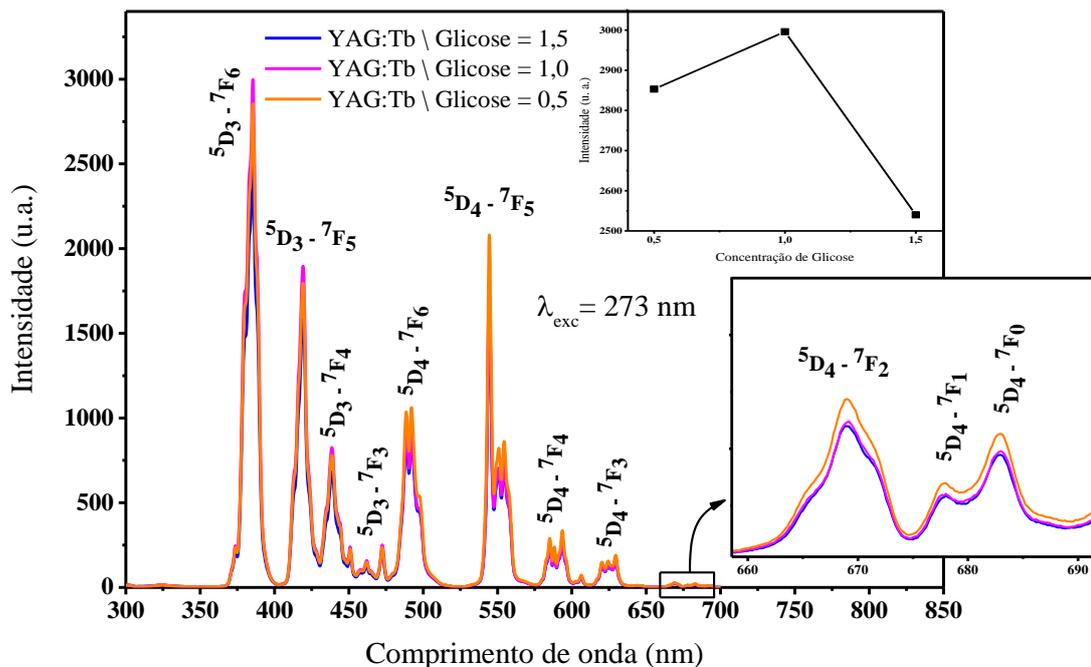


Figura 4.26: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Tb³⁺, variando a concentração de glicose, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram excitadas em $\lambda_{exc} = 273$ nm.

Em nosso trabalho, o pico mais intenso de emissão, que foi observado para as três amostras, está localizado em torno de 385 nm, atribuído a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$. Esse pico está localizado em uma região correspondente a uma emissão azul (abaixo de 480 nm), fato este que está condizente com a literatura, pois utilizamos uma baixa e fixa concentração de térbio, o que torna possível observar as transições radiativas $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$. Segundo *Guo et al.* [115], que relatou em seu trabalho a utilização de altas concentrações do dopante Tb³⁺, as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ não foram possíveis de serem observadas, pois à medida em que a quantidade de íons Tb³⁺ aumentou, o relaxamento cruzado do nível 5D_3 para o 5D_4 leva a uma redução da emissão azul e uma forte emissão na região verde (acima de 480 nm) [115].

A mudança na quantidade de glicose não modificou a forma e a posição das bandas de emissão dessas amostras, mas é possível observar que a quantidade de glicose influenciou, de forma considerável, em relação a intensidade dessas bandas. Na Figura 4.26, um inserte foi adicionado para mostrar a dependência da intensidade do pico devido a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ (que dominou o espectro), com a concentração de glicose. Nele podemos ver que a intensidade emitida foi máxima quando a proporção molar de glicose foi 1,0. Não foi possível estabelecer, de forma justificável, a eficiência luminescente com as mudanças estruturais provocadas pela variação da quantidade de glicose, uma vez que a forma de emissão de Tb³⁺ é geralmente pouco

sensível ao ambiente local. No entanto, para as bandas presentes na região do verde (acima de 480 nm) atribuídas as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, na medida que a concentração de glicose diminuiu, a intensidade dessas bandas aumentou. Esse efeito é conhecido para o caso de fósforos nanocristalinos dopados com terras raras e pode está associado a dois fenômenos: i) a mudança na relação entre os íons opticamente ativos que se localizam na superfície e dentro do volume; ii) a dependência da simetria local em que o íon se encontra em razão da mudança do tamanho da partícula [55].

4.2 - EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DO CO-DOPANTE NO YAG

Na seção anterior (4.1) foram discutidos os resultados para as amostras de YAG dopadas com diferentes TR's, com o propósito de compreender os efeitos provocados no YAG devido as diversas concentrações de glicose. Nesta seção, serão discutidas as possíveis mudanças estruturais e ópticas no composto YAG dopado com íon terra rara e co-dopado com um íon alcalino terroso.

Para realizar essa investigação, as amostras foram preparadas pelo método sol-gel, utilizando uma concentração fixa de glicose e de dopante, variando apenas a concentração do co-dopante. Todas elas foram calcinadas em uma temperatura de 900 °C durante 2 horas. A caracterização estrutural foi feita por meio da técnica de DRX, enquanto que a caracterização óptica foi realizada através de medidas de FT.

4.2.1 - YAG dopado com Európio

4.2.1.1 - Medidas de difração de raios X (DRX)

Na Figura 4.27 são apresentados os padrões experimentais de difração de raios X para as amostras de YAG dopadas com európio e co-dopadas com estrôncio em várias concentrações desse último. As amostras foram preparadas através do método sol-gel utilizando uma concentração fixa de glicose, com a proporção molar de 2,0, como foi detalhado na seção 3.1.

Todas essas amostras co-dopadas foram calcinadas em uma temperatura de 900° C durante 2 horas.

Para esses compostos, a concentração do co-dopante variou de acordo com a proporção estequiométrica dada pela regra $Y_{2,99-x}Al_5O_{12}:Eu_{0,01}Sr_x$, onde a variável x assumiu valores de 0,01 a 0,10, como foi explicado na seção 3.1 e está indicado na Figura 4.27.

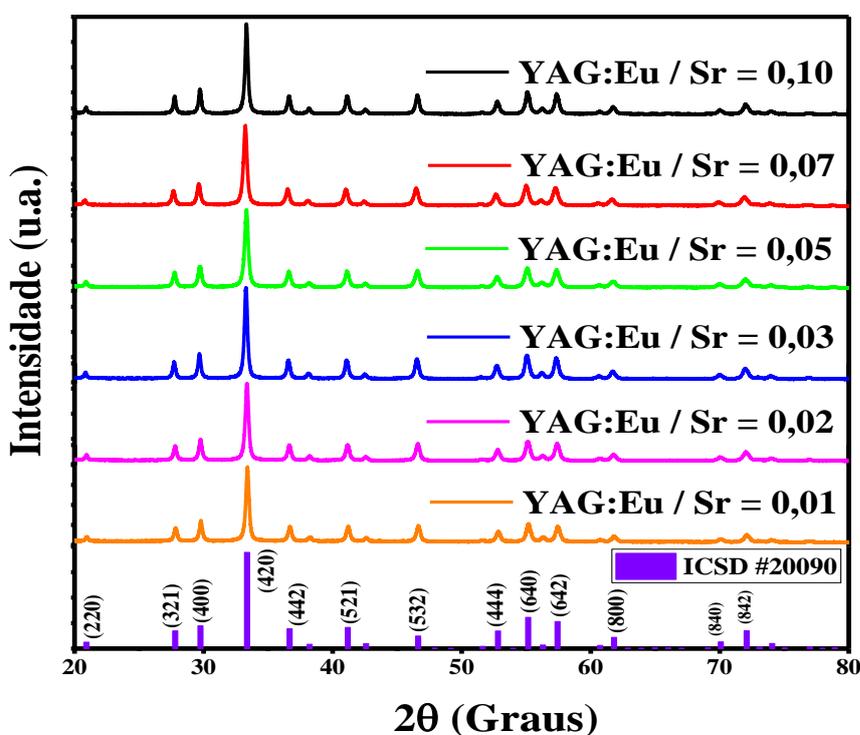


Figura 4.27: Padrões de DRX para as amostras dopadas com Eu^{3+} e co-dopadas com Sr^{2+} . A concentração de glicose foi mantida fixa e as amostras foram calcinadas em 900 °C durante 2h.

Através de uma análise qualitativa das intensidades e das posições dos picos de difração mostrados nessa Figura 4.27, concluímos que foi possível obter o composto desejado através do método utilizado na síntese. Apesar de utilizarmos várias concentrações de estrôncio, conseguimos o composto com uma configuração cristalina predominantemente de YAG, sem a presença de outras fases indesejadas que frequentemente são relatadas. Essa análise foi realizada por meio de uma comparação dos dados teóricos com os dados extraídos experimentalmente das amostras de YAG. Notou-se que esses padrões estavam de acordo com o padrão fornecido por *Emiraliiev et. al.* (ICSD: 20090) [83], que revela uma configuração cúbica e pertencente ao grupo espacial Ia-3d.

4.2.1.2 - Refinamento *Rietveld*

Um refinamento nos padrões de DRX das amostras, dopadas com európio e co-dopadas com estrôncio, foi realizado para colher informações quantitativas da estrutura cristalina. De forma análoga a circunstâncias anteriores, foi utilizado o programa *Fullprof* para aplicar o recurso do refinamento *Rietveld*. Além disso, aplicamos as informações teóricas sobre a estrutura YAG fornecidas por *Emiraliiev et. al.* (ICSD: 20090) [83].

As curvas ajustadas obtidas através do refinamento *Rietveld*, para as amostras dopadas com európio e co-dopadas com estrôncio são mostradas na Figura 4.28. Nesses compostos, adotamos que os íons dopantes de Eu^{3+} (raio iônico 1,066 Å), assim como os íons co-dopantes de estrôncio (raio iônico 1,260 Å), são incorporados no sítio dodecaedro do Y^{3+} (raio iônico 1,019 Å) na rede cristalina. Isso foi considerado, principalmente porque os raios iônicos desses átomos são bastante próximos.

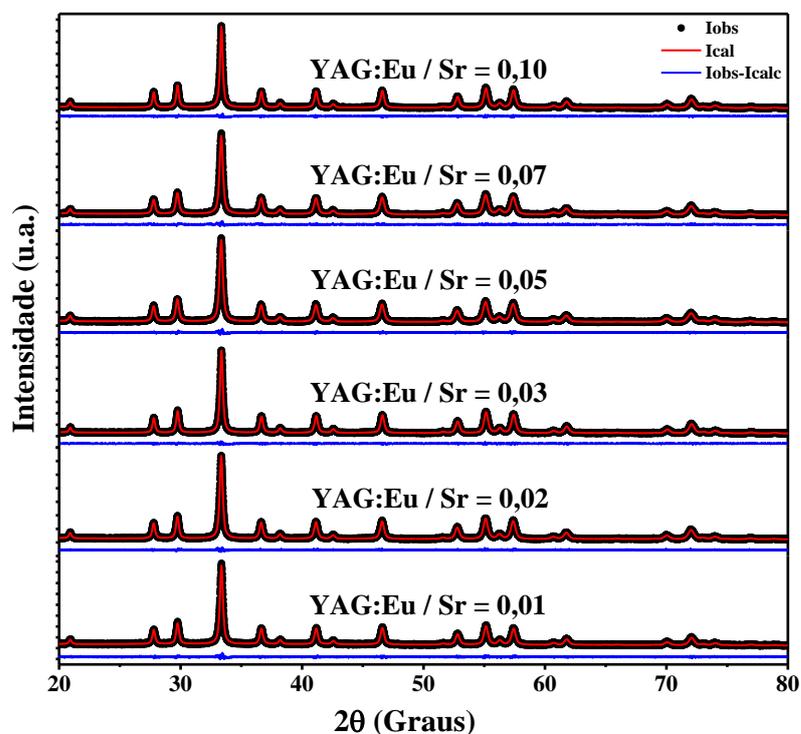


Figura 4.28: Padrões de DRX observado e calculado para as amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} e co-dopadas com Sr^{2+} , calcinadas em 900 °C durante 2 horas.

Visivelmente, os refinamentos realizados (mostrados na Figura 4.28) foram bastante aceitáveis, uma vez que ocorreu uma boa sobreposição dos valores das curvas calculadas sobre

os dados dos padrões de DRX obtidos experimentalmente. A qualidade dos refinamentos também foi confirmada por meio dos valores dos R's indicadores de confiança, como também do valor do χ^2 , que apresentou valores bastante próximos de 1. Os valores para o χ^2 estão mostrados na Tabela 4.9. Nesse contexto, o sucesso desses refinamentos nos indica que a incorporação simultânea dos íons dopantes de európio e os íons co-dopantes de estrôncio nos sítios de ítrio foi alcançada, com sucesso, utilizando o processo sol-gel modificado.

Nessa Tabela 4.9, além de exibir os fatores de qualidade dos refinamentos, também são mostradas as informações extraídas da estrutura cristalina por meio do refinamento *Rietveld*, como os parâmetros de rede e o volume da célula unitária. Através desses resultados pudemos perceber que a mudança na concentração do co-dopante estrôncio não influenciou de forma significativa nos valores dos parâmetros de rede, e assim, não influenciou nos valores do volume da célula unitária para essas amostras de YAG co-dopadas. Isso está ligado ao fato de que as concentrações do co-dopante utilizadas nessas amostras são bastante pequenas.

No entanto, observa-se, em comparação com os valores teóricos ($a, b, c = 12.008 \text{ \AA}$ e volume = 1731.46 \AA^3) fornecidos por *Emiraliev et. al.*, uma pequena diminuição desses valores, um comportamento que não era esperado, uma vez que os raios iônicos do európio e do estrôncio são maiores que do ítrio, fato que deveria aumentar os parâmetros de rede.

Tabela 4.9: Informações estruturais e fatores de qualidade do refinamento *Rietveld*, para as amostras YAG:Eu³⁺ co-dopadas com Sr²⁺, calcinadas à 900 °C por 2 horas.

Amostra	$a, b, c \text{ (\AA)}$	Volume (\AA^3)	χ^2
YAG:Eu/Estrôncio=0,01	12,0004	1728,1793	1,095
YAG:Eu/Estrôncio=0,02	12,0061	1730,6454	1,111
YAG:Eu/Estrôncio=0,03	11,9994	1727,7410	1,127
YAG:Eu/Estrôncio=0,05	12,0071	1731,0587	1,134
YAG:Eu/Estrôncio=0,07	12,0053	1730,3074	1,119
YAG:Eu/Estrôncio=0,10	12,0012	1728,5344	1,164

4.2.1.3 - Tamanho do Cristalito

Para as amostras dopadas com európio e co-dopadas com estrôncio, o tamanho do cristalito também foi calculado, com a equação de *Scherrer*, e está dado na Tabela 4.10. Os valores estimados do tamanho médio dos cristalitos são mostrados em função da concentração do co-dopante. É importante lembrar que para essas amostras, a concentração de glicose foi mantida fixa.

É observado, por meio dessa tabela, que a variação da concentração do co-dopante alterou o tamanho dos cristalitos. O tamanho médio estimado dos cristalitos variou em um intervalo de, aproximadamente, 23 – 29 nm, quando a proporção estequiométrica do estrôncio variou entre 0,01 e 0,10. Isso indica que é possível mudar o tamanho das partículas para essas amostras alterando a concentração do co-dopante, pois este teve uma contribuição importante no tamanho das partículas.

Tabela 4.10: Tamanho dos cristalitos calculados através da equação de *Scherrer* para as amostras YAG:Eu³⁺ co-dopadas com Sr²⁺.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
YAG:Eu/Estrôncio=0,01	26,03
YAG:Eu/Estrôncio=0,02	25,14
YAG:Eu/Estrôncio=0,03	27,00
YAG:Eu/Estrôncio=0,05	22,68
YAG:Eu/Estrôncio=0,07	22,95
YAG:Eu/Estrôncio=0,10	28,92

Na literatura ainda não foi relatado a influência da concentração do co-dopante estrôncio nas propriedades estruturais do YAG dopado com európio, como por exemplo, efeitos ocasionados no tamanho das partículas. Medidas de microscopia seriam necessárias para uma melhor confiabilidade desses valores estimados para o tamanho médio dos cristalitos em razão da mudança da quantidade do co-dopante.

4.2.1.4 - Medidas de fotoluminescência (FL)

A caracterização óptica dessas amostras de YAG:Eu³⁺ e co-dopadas com estrôncio, calcinadas em 900° C durante 2 horas, também foi feita por meio de medidas de fotoluminescência, que serão mostradas e discutidas nesta seção.

Na Figura 4.29 são mostradas as curvas de excitação fotoluminescentes para essas amostras que foram preparadas em diversas concentrações de co-dopante, mas mantida fixa a proporção molar de glicose, de 2,0. Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com bastante controle na quantidade de massa da amostra. Além disso, para obtenção desses espectros, as medidas foram monitoradas em um comprimento de onda igual a $\lambda_{\text{ems}} = 592$ nm, atribuída a transição (⁵D₀ → ⁷F₁), como já foi dito antes.

As bandas que surgem nos espectros são associadas a transições características do európio, confirmando a presença deste no material. As análises desses espectros para essas amostras são feitas de forma análoga as que foram apresentadas na seção 4.1.1.

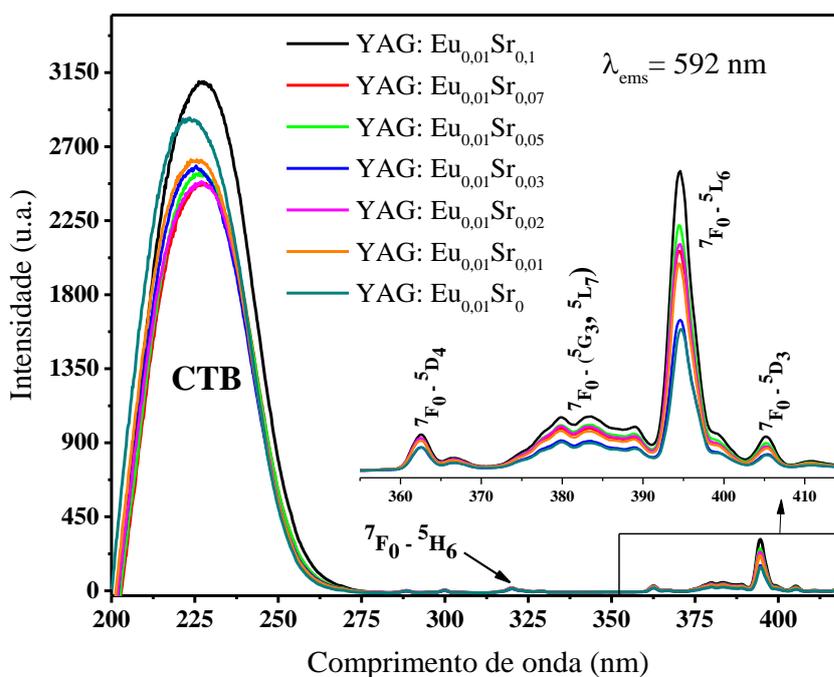


Figura 4.29: Espectro de excitação para as amostras de YAG:Eu³⁺, variando a concentração do co-dopante estrôncio e com uma proporção molar de glicose 2,0, calcinadas em 900 °C durante 2 horas. Todas foram monitoradas para $\lambda_{\text{ems}} = 592$ nm.

A principal característica desses espectros é a presença de uma banda larga e intensa, que vai de aproximadamente 200 – 275 nm, resultado da sobreposição da absorção de transferência de carga. Essa banda, que é centrada em torno de 225 nm, é a chamada banda de transferência de carga (CTB), porque está relacionada aos processos que ocorrem entre o oxigênio e o európio, como o de transferência de carga entre eles.

Outros picos mais estreitos e menos intensos também foram observados nesses espectros, distribuídos em um intervalo espectral que vai de aproximadamente 300 nm a 410 nm. Esses picos são atribuídos as transições proibidas $f \rightarrow f$, já conhecidas do Eu^{3+} , isto é, são aquelas transições devidas as excitações dos elétrons dentro da configuração eletrônica do európio. A circunstância dessas transições serem mais fracas, em relação a banda larga de transferência de carga, pode está associada ao fato dessas transições serem proibidas na natureza [103]. As bandas localizadas em torno de 320 nm e 362 nm são atribuídas às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, respectivamente. Já as bandas que surgem no intervalo de 379 – 383 nm estão associadas às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow ({}^5\text{G}_3, {}^5\text{L}_7)$. Um outro pico que surge em torno de 394 nm é atribuído a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, enquanto que o pico centrado em 405 nm é associado à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Todas essas transições ocorrem via dipolo elétrico.[86, 104].

De modo geral, não houve diferença na posição do pico de maior intensidade em razão da adição do co-dopante Sr^{2+} na rede cristalina, mas ocorreu um pequeno deslocamento em relação ao espectro da amostra sem co-dopante. Isso pode está associado ao fato de que a fotoluminescência está associada à ordem e a desordem estrutural do material em estudo, isto é, pequenas mudanças na estrutura do composto – que podem ser provocadas por diversos fatores, como por exemplo, por meio da adição de co-dopantes – são capazes de modificar as interações entre os estados eletrônicos, ocasionando na formação de níveis que podem está localizados mais próximos da banda de valência [116]. Isso, como consequência, pode apresentar diferentes comportamentos fotoluminescentes, como por exemplo, uma mudança sutil no comprimento de onda.

Na Figura 4.30 são mostrados os espectros de emissão de fotoluminescência para todas as amostras dopadas com európio e co-dopadas estrôncio, referente a Figura 4.29. Esses espectros foram obtidos realizando as medidas em temperatura ambiente e com o mesmo controle de massa utilizado para as medidas de excitação. Foi utilizado um comprimento de onda para excitar as amostras fixado em $\lambda_{\text{exc}} = 220$ nm, que foi obtido através do espectro de excitação, mostrado na Figura 4.29.

Para todos esses espectros, mostrados na Figura 4.30, o surgimento de bandas de emissão características do íon de Eu^{3+} foi evidente. Em torno de 580 nm foi observado um pico de baixa intensidade, atribuído a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Os picos de emissão presentes no intervalo de, aproximadamente, 585 nm a 600 nm são atribuídos a transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. O espectro de fotoluminescência foi dominado por essa transição, isto é, essa transição foi bem mais intensa que a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, situação que, como já vimos, diz muito sobre a simetria da rede nas vizinhanças do íon dopante. Outros picos que surgiram em torno de 610 nm e 631 nm estão relacionados a transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, enquanto que em 651 nm e 657 nm, os picos são atribuídos às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$. Por fim, é observada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, que é representada pelas bandas que aparecem em 697 nm, 711 nm.

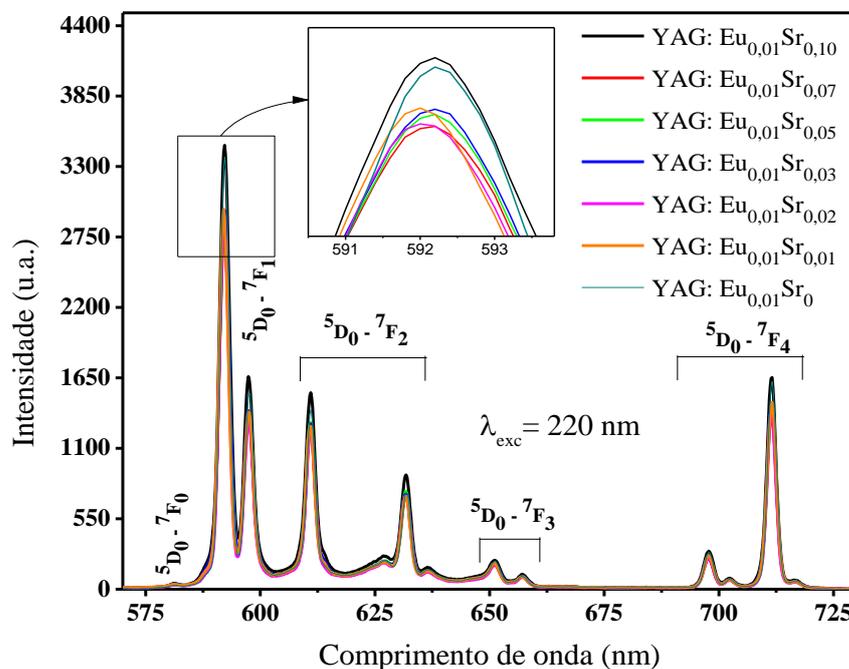


Figura 4.30: Espectro de emissão para as amostras de YAG:Eu^{3+} , variando a concentração do co-dopante, mantendo fixa a de glicose e calcinadas em $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Para todas as medidas foi utilizado o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 220\text{ nm}$.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que foi observada com baixa intensidade, é uma transição proibida, segundo a regra de seleção e bastante difícil de ser observada em materiais YAG de alta cristalinidade. A transição predominante no espectro de emissão é a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que é uma transição permitida por dipolo magnético. Já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que é uma transição proibida e ocorre via dipolo elétrico, é considerada hipersensível, uma vez que a intensidade

desta transição sofre bastante influência da simetria do ambiente local em torno do íon de Eu^{3+} , como também da natureza dos íons ligantes. Essa transição apresentou, relativamente, uma baixa intensidade, fato que pode dizer muito a respeito do centro de simetria. Outras transições proibidas na natureza que surgem no espectro de emissão são as ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, que ocorrem via dipolo elétrico. Esta última, assim como a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, é bastante influenciada pelo ambiente químico, apesar de não ser considerada uma transição hipersensível [105].

A intenção de adicionar o co-dopante na rede hospedeira do YAG dopado com európio foi justamente com a finalidade de aprimoramento da eficiência das emissões, uma vez que esses íons divalentes poderiam afetar os espectros de fotoluminescência, através, principalmente, de mecanismos de formação de novos centros de recombinação. O surgimento desses novos centros de recombinação pode se dar devido ao desequilíbrio de carga provocado pela incorporação do Sr^{2+} nos sítios dodecaédricos de Y^{3+} da matriz hospedeira YAG, como também devido a diferença dos raios iônicos entre esses íons, os quais possuem valores de 1,26 Å e 1,019 Å, para o Sr^{2+} e Eu^{3+} , respectivamente. Por outro lado, isso causaria um aumento nos parâmetros de rede, circunstância que não foi observada, de acordo com os resultados da Tabela 4.9, devido à baixa concentração que utilizamos. Apesar disso, não se observou um aumento significativo na intensidade das bandas de emissão em razão da concentração de estrôncio, com exceção quando o valor da concentração de estrôncio foi 10, que teve um aumento significativo na intensidade, quando comparada com as outras concentrações. É possível notar na Figura 4.30 que a concentração de estrôncio não influenciou, de maneira significativa, na forma das bandas de emissão, essas se apresentaram de forma semelhante. Assim, podemos concluir que o co-dopante divalente não contribuiu para uma mudança na eficiência luminescente do material YAG:Eu^{3+} , como foi acontecido no trabalho relatado por *Kumari e Manam*, com o material $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [17]. Porém, a concentração de Sr^{2+} provocou mudanças em relação a simetria da rede em torno dos íons.

Na Figura 4.31 são mostrados os valores calculados do fator antissimétrico para cada amostra co-dopada. Para isso foi utilizada a relação, que já foi apresentada, na qual emprega os valores das intensidades correspondentes as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A relação é dada pela razão $F_{\text{ant}} = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)$ e, através dela, podemos investigar as possíveis irregularidades na simetria local.

A partir do gráfico mostrado na Figura 4.31, observa-se que ocorre uma diminuição do valor do fator antissimétrico, quando a concentração de estrôncio aumenta. Assim, pode-se assegurar, baseado nesses valores do fator antissimétrico, que para essas amostras o aumento da concentração do co-dopante provoca uma distorção na simetria local em torno do íon Eu^{3+} , isto é, os íons ocupam sítios cada vez menos simétricos. Esse comportamento também pode ser observado por meio do ajuste exponencial desses pontos no gráfico, representado pela linha vermelha, que aponta um decrescimento na medida em que a quantidade do co-dopante é aumentada. Isso pode ser devido ao fato de que o raio iônico do estrôncio (1,26 Å) é maior que o raio iônico do ítrio (1,019 Å), o que pode fazer com que ocorra distorções na simetria da rede.

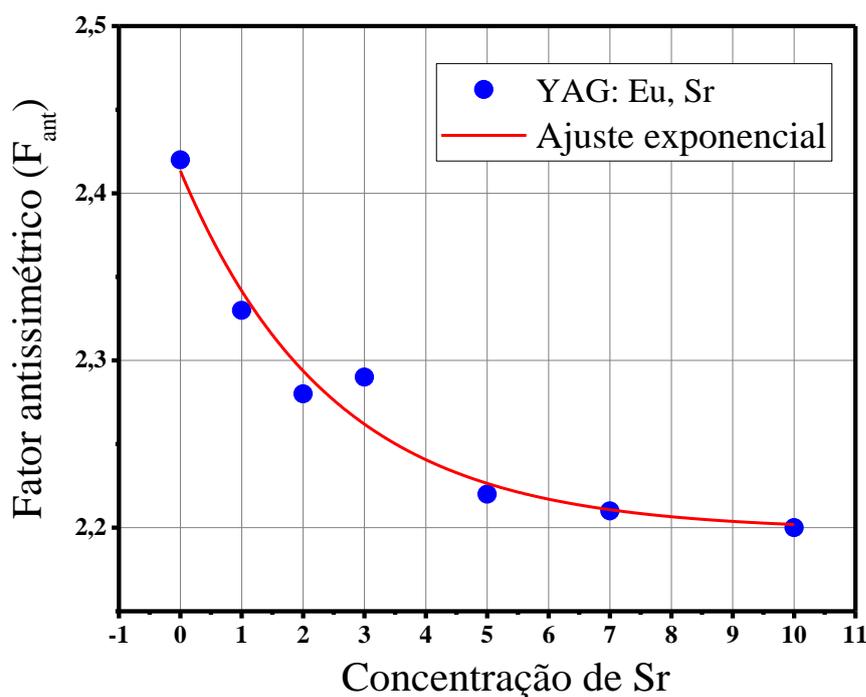


Figura 4.31: Valores do fator antissimétrico para as amostras YAG:Eu^{3+} co-dopadas com diferentes concentrações de Sr^{2+} , calcinadas em 900 °C.

Dessa forma, concluímos que por meio dos resultados apresentados neste capítulo, a rota empregada, que é baseada em um método de baixo custo dos reagentes utilizados e menores temperaturas e tempo de calcinação, quando comparado com outros métodos, possibilitou a síntese dos compostos YAG dopado com íons TR's e também co-dopado com estrôncio em fase única e com um alto índice de cristalinidade.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

5.1 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a influência do co-dopante, um alcalino terroso, e da glicose (como agente polimerizante) na mudança de propriedades estruturais e luminescentes do YAG:TR³⁺ (TR = Eu, Ce, Tb). Os compostos, em forma de pó, foram obtidos com sucesso por meio do método sol-gel modificado (SGM).

Os resultados de DRX apresentados neste trabalho mostraram que a técnica SGM é bastante eficiente para a obtenção do composto desejado. Para todas as amostras produzidas neste trabalho, YAG:Eu³⁺, YAG:Eu³⁺Sr²⁺, YAG:Ce³⁺ e YAG:Tb³⁺, os difratogramas obtidos confirmaram a formação desejada da fase cristalina cúbica Y₃Al₅O₁₂, pertencente ao grupo espacial Ia-3d, sem a presença de fases espúrias.

Por meio do refinamento *Rietveld* do DRX foram extraídas informações sobre a estrutura das amostras, como os parâmetros de rede e o volume da célula unitária. Esses dados extraídos a partir do refinamento indicaram que a variação da concentração de glicose, bem como da concentração de Sr²⁺, não influenciou, de forma significativa, nos valores dos parâmetros de rede das amostras dopadas com íons TR's. Ainda, por meio desses dados da estrutura, também foi estimado o tamanho dos cristalitos, utilizando a equação de *Scherrer*. Os valores obtidos para o tamanho dos cristalitos indicaram que a variação da concentração de glicose não influenciou no tamanho dos cristalitos para as amostras dopadas com európio, mas que a variação da temperatura e a concentração do co-dopante provocaram mudanças no tamanho das partículas. Por outro lado, a mudança na quantidade de glicose afetou no tamanho dos cristalitos para as amostras dopadas com cério e térbio.

As medidas de FL das amostras realizadas em temperatura ambiente foram destinadas, principalmente, para realizar os estudos de propriedades luminescentes dos compostos formados. Em todas essas medidas, as linhas dos espectros de excitação e emissão

corresponderam as transições características dos íons dopantes na matriz hospedeira, de acordo com a literatura. Os espectros de emissão para as amostras dopadas com európio e também co-dopadas com estrôncio foram obtidos sob excitação de $\lambda_{exc} = 220$ nm e tiveram sua intensidade alterada em função da concentração de glicose e do co-dopante. Esses espectros exibiram o pico de emissão com maior intensidade em torno de 592 nm, atribuído a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, permitida, por dipolo magnético. Através dessa transição e da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (permitida, por dipolo elétrico), calculou-se o fator antissimétrico. Por meio deste, foi possível observar que à medida em que a concentração de glicose aumentou, assim como o aumento da temperatura, os íons de Eu^{3+} ocupavam sítios cada vez mais simétricos na rede e que o aumento da concentração de Sr^{2+} foi provocando pequenas distorções nessa simetria local da rede. Para os espectros de emissão das amostras dopadas com cério, obtidos sob excitação de $\lambda_{exc} = 451$ nm, foi observada uma banda larga e intensa, atribuída a sobreposição de duas transições do estado $5d_1$ para o estado fundamental $4f$, permitida via dipolo elétrico. A intensidade e a posição dessa banda larga foram influenciadas pela concentração de glicose, que em geral, tiveram seus valores aumentados em função da concentração de glicose. Esse comportamento está relacionado com a perturbação do campo cristalino sobre o estado $5d$. Já os espectros de emissão para as amostras de YAG:Tb³⁺ foram obtidos excitando o material em $\lambda_{exc} = 273$ nm. Esses espectros exibiram transições em duas regiões características do íon de Tb³⁺, na região azul (abaixo de 480 nm) e na região verde (acima de 480 nm). A banda mais intensa do espectro está localizada em torno de 385 nm, correspondendo a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$. A variação de glicose nessas amostras não modificou a forma e a posição das bandas de emissão, mas influenciou de forma considerável na intensidade de emissão dessas bandas.

5.2 - PERSPECTIVAS

Os resultados alcançados neste trabalho induzem algumas perspectivas para o seu complemento. Tais perspectivas serão apresentadas como sugestões para novos trabalhos e como proposta de continuidade a alguns estudos que ainda estão em aberto. Essas propostas são:

- Produzir, por meio do método SGM, os compostos YAG:Ce³⁺ e YAG:Tb³⁺, co-dopados com estrôncio. Além disso, produzir os compostos YAG:TR³⁺ (TR = Eu, Ce, Tb) co-dopados com cálcio e também bário;
- Realizar o estudo de análise térmica para as amostras com diferentes concentrações de glicose estudadas neste trabalho;
- Realizar microscopia eletrônica de varredura para estudar a influência da glicose e do co-dopante na morfologia das partículas;
- Caracterizar esses compostos através da técnica de caracterização radioluminescente (RL);
- Fazer um estudo sobre a estrutura local em torno dos íons dopantes por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS), para determinar o número de coordenação e a distância dos primeiros vizinhos;
- Estudar, por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), a composição química da estrutura das camadas superficiais desses materiais;

REFERÊNCIAS

- [1] 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. 2016.
- [2] 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.
- [3] BLASSE, G. **THE PHYSICS OF NEW LUMINESCENT MATERIALS.** *Materials Chemistry and Physics*, vol. 16, n. 1 1987. p. 201–236. 1987.
- [4] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Nova York: Springer, 1994.
- [5] SHIGEO SHIONOYA, WILLIAM M. YEN, H. Y. *PHOSPHOR HANDBOOK*, Segunda., *Optical Materials*, vol. 23, n. 1. Nova York: CRC Press, 2007.
- [6] GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. **Ceramic Scintillators.** *Annual Review of Materials Science*, vol. 27, n. 1. p. 69–88. 1997.
- [7] YANAGIDA, T. *et al.* **Basic study of Europium doped LiCaAlF₆ scintillator and its capability for thermal neutron imaging application.** *Optical Materials*, vol. 33, n. 8. p. 1243–1247. 2011.
- [8] TANAKA, C. *et al.* **Effects of Na co-doping on optical and scintillation properties of Eu:LiCaAlF₆ scintillator single crystals.** *Journal of Crystal Growth*, vol. 468. p. 399–402. 2017.
- [9] SAHI, S. *et al.* **Investigation of luminescence mechanism in La_{0.2}Y_{1.8}O₃ scintillator.** *Journal of Luminescence*, vol. 173. p. 99–104. 2016.
- [10] KANDARAKIS, I. *et al.* **On the response of Y₃Al₅O₁₂: Ce (YAG: Ce) powder scintillating screens to medical imaging X-rays.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 538, n. 1–3. p. 615–630. 2005.
- [11] LIU, G. H. *et al.* **Ce:YAG transparent ceramics for applications of high power LEDs: Thickness effects and high temperature performance.** *Materials Letters*, vol. 139. p. 480–482. 2015.

- [12] LIU, W. *et al.* **2.44 KW laser output of Nd:YAG ceramic slab fabricated by a solid-state reactive sintering.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 538. p. 258–261. 2012.
- [13] PILLAI, K. T. *et al.* **Synthesis of yttrium garnet by the glycerol route.** *Nature*, vol. 44. p. 255–260. 1996.
- [14] KOSTIĆ, S. *et al.* **Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals.** *Materials Research Bulletin*, vol. 63. p. 80–87. 2015.
- [15] NISHIURA, S. *et al.* **Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED.** *Optical Materials*, vol. 33, n. 5. p. 688–691. 2011.
- [16] HSU, C.-H.; LU, C.-H. **Influence of pH on the formation and luminescence properties of the sol–gel derived SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors.** *Advances in Applied Ceramics*, vol. 108, n. 3. p. 149–154. 2009.
- [17] 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.
- [18] TALON, C. *et al.* **Dynamics of water molecules in glucose solutions.** *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n. 16. p. 5120–5126. 2004.
- [19] HAIRUL, W.; KAMARUDDIN, A. **The Growth of Nd:YAG Single Crystals by Czochralski Method with ADC-CGS – Preliminary Work.** vol. 2, n. 1. p. 135–138. 2010.
- [20] 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*, vol. 78, n. 1. p. 225–228, 1995
- [21] GUO, X.; SAKURAI, K. **Formation of yttrium aluminum perovskite and yttrium aluminum garnet by mechanical solid-state reaction.** *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 39, n. 3 A. p. 1230–1234. 2000.
- [22] INOUE, M.; NISHIKAWA, T.; INUI, T. **Glycothermal synthesis of rare earth aluminium garnets.** *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 226, n. c. p. 146–151. 1995.

- [23] SU, J. *et al.* **Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method.** *Materials Research Bulletin*, vol. 40, n. 8. p. 1279–1285. 2005.
- [24] TONG, S.; LU, T.; GUO, W. **Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method.** *Materials Letters*, vol. 61, n. 21. p. 4287–4289. 2007.
- [25] ZHANG, Y.; YU, H. **Synthesis of YAG powders by the co-precipitation method.** *Ceramics International*, vol. 35, n. 5. p. 2077–2081. 2009.
- [26] 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.
- [27] 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. 2014.
- [28] WU, H. *et al.* **Photoluminescence and thermoluminescence of Ce³⁺ incorporated Y₃Al₅O₁₂ synthesized by rapid combustion.** *Optik*, vol. 127, n. 3. p. 1368–1371. 2015.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *FUNDAMENTALS OF POWDER DIFFRACTION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MATERIALS*, Segunda. Nova York: Springer, 2005.
- [32] LANGMUIR, I. **OSCILLATIONS IN IONIZED GASES.** *PHYSICS: I. LANGMUIR*, vol. 14. p. 627–637. 1928.
- [33] EINSTEIN, A. **Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.** *Akademie Der Wissenschaften*. p. 245–257. 1925.

- [34] HE, B. B. *Two-dimensional X-ray Diffraction*. Nova Jersey: Wiley, 2009.
- [35] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *SOLID STATE PHYSICS*. 1976.
- [36] CULLITY, B. D. *Elements of DIFFRACTION*, Segunda ed. Estados Unidos da América: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC, 1978.
- [37] TILLEY, R. J. D. *Defects in solids*. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [38] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS -X EM CRISTAIS**. p. 1–20. 2000.
- [39] IDE-EKTESSABI, A. *Applications of Synchrotron Radiation.*, Primeira., *Biomedical Engineering*. Nova York: Springer, 2007.
- [40] 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. 2012.
- [41] 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. 2010.
- [42] QUINN, R. A.; SIGL, C. C. **Radiography in Modern Industry**. *Eastman Kodak Company*, vol. 4Th Editio. p. 1–212. 1980.
- [43] LEE, M. *X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH From Fundamentals to Applications*. Canada: Apple Academic Press, Inc, 2016.
- [44] SMART, L. E.; MOORE, E. A. *Solid state chemistry an introduction*, Quarta. Nova York: CRC Press, 2012.
- [45] YOUNG, R. A. *THE RIETVELD METHOD*, vol. 8, n. December. Nova York: Press, Oxford University, 1993.
- [46] WILL, G. *Powder Diffraction: the Rietveld method and the Two-Stage method*, Primeira. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [47] 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.
- [48] RIETVELD, H. M. **The Rietveld Method - A Historical Perspective**. *Australian Journal of Physics*, vol. 41, n. August 1987. p. 113–116. 1988.
- [49] RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic**

- structures.** *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, n. 2. p. 65–71. 1969.
- [50] YOUNG, R. **The Rietveld Method**, by RA Young, *Oxford University Press, Oxford, By RA Young, Oxford University Press, Oxford.* Oxford University Press, Nova York, p. 312, 1993
- [51] WILES, D. B.; R. A. YOUNG **A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns.** *J. Appl. Cryst.*, vol. 14. p. 149–151. 1981.
- [52] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. **Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction.** *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192. p. 55–69. 1993.
- [53] CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J.; BRUVANESH, N. *Principles and Applications of Powder Diffraction.* Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- [54] SARAVANAN, R.; RANI, M. P. *Metal and Alloy Bonding: An Experimental Analysis - Charge Density in Metals and Alloys London (2012) (1).* London: Springer-Verlag, 2012.
- [55] MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A.; STREK, W. **The impact of nanocrystals size on luminescent properties and thermometry capabilities of Cr, Nd doped nanophosphors.** *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 238, n. 1. p. 381–386. 2017.
- [56] SCHERRER, P. **Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.** Physikalisches Institut, Gottingen, p. 98–100, 1918
- [57] ZELAZOWSKA, E. *et al.* **Sol-gel derived hybrid materials doped with rare earth metal ions.** *Optical Materials*, vol. 33, n. 12. p. 1931–1937. 2011.
- [58] PIERRE, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing.* Lyon: Springer Science+Business Media, 1998.
- [59] 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.
- [60] 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.

- [61] **Wikiwand.** 2017. [Online]. Disponível em: <http://www.wikiwand.com/it/Processo_sol-gel>. Acessado em: 30-Aug-2017.
- [62] 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.
- [63] WELLISSON SANTOS SILVEIRA **A glicose.** 2017. [Online]. Disponível em: <portadafisica.blogspot.com.br>. Acessado em: 02-Mar-2018.
- [64] KICKELBICK, G. **The search of a homogeneously dispersed material-the art of handling the organic polymer/metal oxide interface.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, n. 3. p. 281–290. 2008.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] CESTARI, A. **Sol-gel methods for synthesis of aluminosilicates for dental applications.** *Journal of Dentistry*, vol. 55. p. 105–113. 2016.
- [68] ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; PÉREZ, C. **Structural characterization and barrier properties of hybrid sol-gel films applied on tinplate.** *Surface and Coatings Technology*, vol. 321. p. 108–117. 2017.
- [69] LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. **SOL-GEL CHEMISTRY OF TRANSITION METAL OXIDES.** *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18. p. 259–341. 1988.
- [70] COTTON, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry, Lanthanide and Actinide Chemistry.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [71] MARTINS, T. S.; ISOLANI, paulo C. **TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS.** *Química nova*, vol. 28, n. 1. p. 111–117. 2005.
- [72] ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras, Tecnologia Mineral.* Tecnologia Mineral, 1994.

- [73] RIVERA, V. A. G.; FERRI, F. A.; JR., E. M. **Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions**, in *Plasmonics - Principles and Applications, Plasmonics - Principles and Applications*, Intech, 2012., p. 294
- [74] SLATER, J. C. **Atomic Radii in Crystals**. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, n. 10. p. 3199–3204. 1964.
- [75] **Institut de Biologie Structurale**. *Photophysics of fluorescent proteins*. 2017. [Online]. Disponível em: <<http://www.ibs.fr/research/research-groups/dynamics-and-kinetics-of-molecular-processes-group-m-weik/pixel/photophysics-of-fluorescent/article/photophysics-of-fluorescent>>. Acessado em: 14-Oct-2017.
- [76] TILLEY, R. J. D. *Colour and the Optical Properties of Materials*, Primeira. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [77] MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, Cambridge, p. 386
- [78] OZAWA, L. *Cathodoluminescence and Photoluminescence - Theories and Practical Applications*. Nova York: CRC Press - Taylor & Fancis Group, 2007.
- [79] FOX, M. *Optical Properties of Solids*, Primeira. Nova York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2001.
- [80] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência : potencialidades e complementaridades**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 4309, n. 4. p. 4309–4318. 2012.
- [81] XU, Y.-N.; CHING, W. Y. **Electronic structure of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂)**. *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 59, n. 16. p. 10530–10535. 1999.
- [82] CHACUR, R. *et al.* **Tattoo removal with Q-switched Nd:YAG laser in a Brazilian population**. *Revista Brasileira de Cirurgia Plástica (RBCP) – Brazilian Journal of Plastic Surgery*, vol. 29, n. 3. p. 404–409. 2014.
- [83] EMIRALIEV, A.; KOCHAROV, A.G.; BAKRADZE, R.V.; KARIMOV, U.; AHMETZHANOV, Z. I. **The neutron diffraction redefinition of the coordinates of the atoms of oxygen in yttrio-aluminium garnet**. *Kristallografiya*, vol. 21. p. 211–213. 1976.

- [84] **VESTA - Visualization for Electronic and STructural Analysis**. 2018. [Online]. Disponível em: <<http://jp-minerals.org/vesta/en/>>. Acessado em: 22-Jan-2018.
- [85] MUÑOZ-GARCÍA, A. B.; ARTACHO, E.; SEIJO, L. **Atomistic and electronic structure of antisite defects in yttrium aluminum garnet: Density-functional study**. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 80, n. 1. p. 1–8. 2009.
- [86] KOLESNIKOV, I. e. *et al.* **Eu 3+ concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu 3+ nanoparticles**. *Optical Materials*, vol. 37. p. 306–310. 2014.
- [87] ZHANG, J. J. *et al.* **Synthesis of ultrafine YAG:Tb phosphor by nitrate-citrate sol-gel combustion process**. *Materials Research Bulletin*, vol. 38, n. 7. p. 1249–1256. 2003.
- [88] MOSZYNSKI, M. *et al.* **Properties of the YAG : Ce scintillator**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A*, vol. 345. p. 461–467. 1994.
- [89] WANG, C. L.; SOLODOVNIKOV, D.; LYNN, K. G. **Point defects in Ce-doped Y3Al5O12 crystal scintillators**. *Physical Review B*, vol. 73, n. 23. p. 233204-1-233204–4. 2006.
- [90] RAVICHANDRAN, D. *et al.* **Fabrication of Y3Al5O12:Eu thin films and powders for field emission display applications**. *Journal of Luminescence*, vol. 71, n. 4. p. 291–297. 1997.
- [91] 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.
- [92] KANG, Y. C. *et al.* **YAG : Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis**. *Materials Research Bulletin*, vol. 35, n. 5. p. 789–798. 2000.
- [93] 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.
- [94] KVAPIL, J.; KVAPIL, J.; PERNER, B. **0- Centre Formation in YAG Crystals Doped with Rare Earth Ions**. *Kristall und technik*, vol. 10, n. 2. p. 161–165. 1975.
- [95] KVAPIL, J. *et al.* **Czochralski growth of YAG:Ce in a reducing protective atmosphere**. *Journal of Crystal Growth*, vol. 52, n. PART 2. p. 542–545. 1981.

- [96] TALIK, E.; OBOZ, M. **Czochralski method for crystal growth of reactive intermetallics**. *Acta Physica Polonica A*, vol. 124, n. 2. p. 340–343. 2013.
- [97] 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.
- [98] IKESUE, A. *et al.* **Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers**. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, n. 4. p. 1033–1040. 1995.
- [99] CHI, Y.-C. *et al.* **Violet Laser Diode Enables Lighting Communication**. *Scientific Reports*, vol. 7, n. 1. p. 10469-1-10469–11. 2017.
- [100] 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.
- [101] HSU, C. H. *et al.* **Influence of microemulsion conditions on the VUV-excited luminescence and microstructures of Y₃Al₅O₁₂: Eu³⁺ phosphors**. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, n. 1. p. 632–638. 2010.
- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] DIEGO SILVÉRIO, da silva *et al.* **Estudo da fotoluminescência de vidros de germanato dopados com európio contendo nanopartículas de prata**. *Boletim Técnico da FATEC-SP*. p. 25–28. 2010.
- [105] BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra**. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295. p. 1–45. 2015.
- [106] XIA, Z.; MEIJERINK, A. **Ce³⁺ -Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications**. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n. 1. p. 275–299. 2017.

- [107] UEDA, J.; TANABE, S.; NAKANISHI, T. **Analysis of Ce³⁺ luminescence quenching in solid solutions between Y₃Al₅O₁₂ and Y₃Ga₅O₁₂ by temperature dependence of photoconductivity measurement.** *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n. 5. p. 1–7. 2011.
- [108] BACHMANN, V.; RONDA, C.; MEIJERINK, A. **Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG:Ce.** *Chemistry of Materials*, vol. 21, n. 10. p. 2077–2084. 2009.
- [109] VIANA, C. C. B.; PAES JR, H. R. **Estudo da degradação da intensidade de fotoluminescência de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério.** *Cerâmica*, vol. 51. p. 24–29. 2005.
- [110] GEDAM, S. C.; THAKRE, P. S.; DHOBLE, S. J. **Luminescence and spectroscopic studies of halosulfate phosphors: A review.** *Luminescence*, vol. 30, n. 2. p. 187–197. 2014.
- [111] HONG, W. T. *et al.* **Color rendering improvement of the YAG:Ce³⁺ phosphors by co-doping with Gd³⁺ ions.** *Ceramics International*, vol. 42, n. 2. p. 2204–2208. 2016.
- [112] 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.
- [113] 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. 2768–2776. 2015.
- [114] KUMAR, J. S. *et al.* **Concentration dependent luminescence characteristics of 5D₄ and 5D₃ excited states of Tb³⁺ ions in CFB glasses.** *Proceeding of SPIE*, vol. 7940, n. January. p. 1–8. 2011.
- [115] GUO, K. *et al.* **Comparative study on photoluminescence of amorphous and nanocrystalline YAG:Tb phosphors prepared by a combustion method.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n. 1. p. 88–92. 2012.
- [116] CASALI, G. P. *et al.* **Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio.** *Cerâmica*, vol. 60. p. 371–378. 2014.
- [117] **INTERNATIONAL TABLES SPACE-GROUP SYMMETRY.** 2017. [Online].

- Disponível em: <<http://it.iucr.org/A/>>. Acessado em: 21-Jun-2017.
- [118] **Bases de estruturas cristalinas.** 2017. [Online]. Disponível em: <<http://bdec.dotlib.com.br/cliente/login>>. Acessado em: 12-May-2017.
- [119] HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Terceira., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Nova York: Marcel Dekker, 1997.